

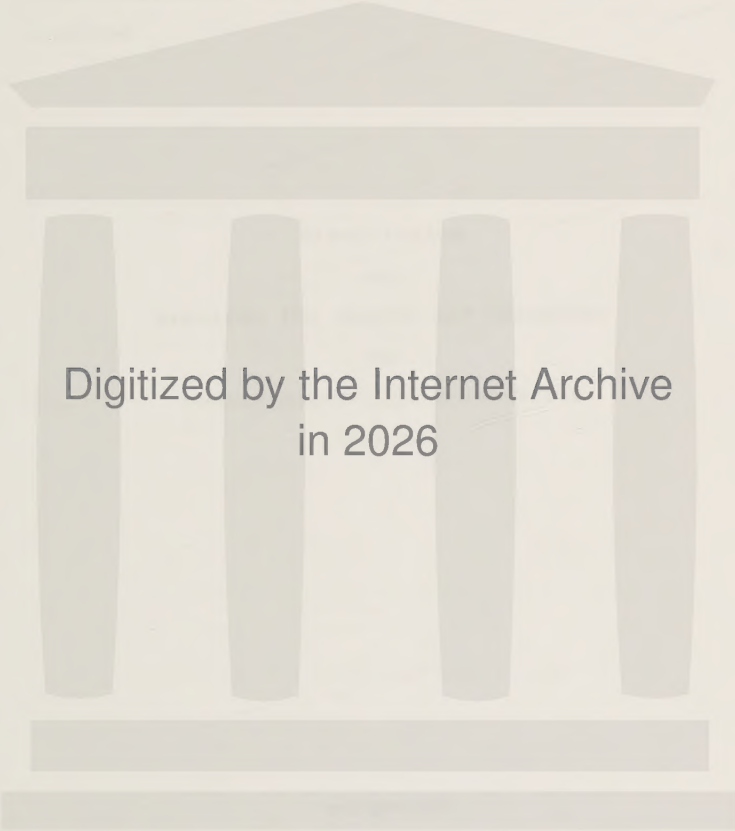
**DIE SYNTHESE NEUER BISPHOSPHANLIGANDEN MIT
VIER STEREOZENTREN: UNTERSUCHUNGEN ÜBER
DEN EINFLUSS DER PHOSPHANSUBSTITUTION
AUF DIE ENANTIOSELEKTIVE KATALYSE**

Bernhard Rieger

Disbui. München

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0011

Die Synthese neuer Bisphosphanliganden mit vier
Stereozentren: Untersuchungen über den Einfluß der
Phosphansubstitution auf die enantioselektive
Katalyse

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilian-Universität
München

vorgelegt
von
Bernhard Rieger
aus
Augsburg

1. Berichterstatter Prof. Dr. W. Beck
2. Berichterstatter Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.1988

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München in der Zeit von Februar 1986 bis Februar 1988 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

und

Herrn Dr. Ulrich Nagel

ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck danke ich vielmals für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für seine großzügige Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ulrich Nagel, der mir stets mit wertvollen Diskussionen und Ratschlägen zur Seite stand.

"...Chemistry takes a unique position among the natural sciences for it deals not only with material from natural sources but creates the major part of its objects by synthesis. In this respect (...) chemistry resembles the arts."

V. Prelog

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für
die großzügige finanzielle Unterstützung im
Rahmen eines zweijährigen Doktoranden-Stipen-
diums besonderen Dank schuldig.

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einleitung</u>	1
1.1. Entwicklung und Bedeutung der enantioselektiven Katalyse	1
1.2. Die Bedeutung der Phosphane für die enantioselektive Katalyse	2
1.2.1. Einteilung der Bisphosphanliganden	3
1.3. Das Ziel dieser Arbeit	6
<u>2. Präparation und Reaktionen der</u> <u>[P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S)]-Pyrphos-Derivate</u>	7
2.1. Eigenschaften und Vorzüge der Pyrphosliganden	7
2.2. Die Spaltung	8
2.2.1. Darstellung der P-H-Verbindung	9
2.2.2. Versuche zur Spaltung von (P(R,S), 3R, 4R, P'(R,S))-3,4-Bis- (methylphenylphosphino)pyrrolidin (4a-*)	12
2.3. Die Alkylierung der Phosphide	14
2.3.1. Die Darstellung von (P(R), 3R, 4R, P'(S))-3,4- Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin (3a-*)	17
2.3.2. Andere Wege zu (P(R,S), 3R, 4R, P'(R,S))-3,4- Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidinen	19
2.3.2.1. Die Spaltung von Phosphoniumiodiden	19
2.3.2.2. Die Alkylierung von [Bis((P(R,S), 3(R), - 4(R), P'(R,S))-1- ^t Butoxycarbonyl-3,4- bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P, P') palladium]dichlorid (12c-*)	20



2.3.3. Weitere Phosphorderivate, Grenzen der Alkylierung	24
2.3.3.1. Ein Weg zu [(P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-3,4-Bis(cyclohexylmethylphosphino)pyrrolidin-P,P']dioxiden	27
2.4. Komplexe der neuen P-Alkyl-Phenyl-Liganden	28
2.5. Die Trennung der (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-1-'Butoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine (8c-3)	33
2.5.1. NMR-spektroskopische Untersuchung eines C ₁ -symmetrischen Rhodiumkomplexes (19c-3)	40
2.6. Lewissäure-assistierte Additionen an die P-H-Bindung	43
2.6.1. Die Komplexe der P-H-Verbindungen (2c-*)	43
2.6.2. Umsetzungen mit Michaelsystemen	45
2.6.3. Trennung der 2-Cyanoethyl-Verbindungen (25c-*)	49
2.6.4. Umsetzungen mit Epoxiden	50
2.7. Diskussion der Kristallstrukturen	53
2.8. Theoretische Betrachtungen zur katalytischen, enantioselektiven Hydrierung von Dehydroaminosäuren	62
2.8.1. Diskussion des Mechanismus	62
2.9. Katalysen mit P-Derivaten	66
2.9.1. Hydrierung der C=C-Doppelbindung	66
2.9.1.1. Diskussion der Ergebnisse	72
2.9.2. Die Hydrierung der C=O-Doppelbindung mit Pyrphoskomplexen	79
2.10. Makrocyclen und sonstige Komplexe	84
2.10.1. Ringschlußreaktionen	84

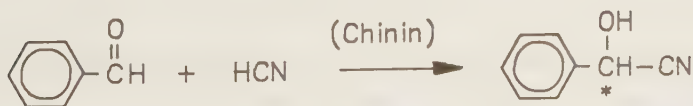
2.10.2. Synthese von Katalysatoren mit hohem Molekulargewicht	86
<u>3. Experimenteller Teil</u>	89
3.1. Darstellung der Liganden	90
3.2. Darstellung der Palladiumkomplexe	98
3.3. Trennung der Diastereomeren von 8c-*	103
3.4. Abspaltung der Liganden	105
3.5. Die Darstellung der Rhodiumkomplexe	107
3.6. Weitere Phosphorderivate von Pyrphos	109
3.7. Komplexe der Verbindungen 2	113
3.8. Die Addition von Michaelssystemen	116
3.9. Umsetzungen mit Epoxiden	119
3.10. Versuche zum Ringschluß	122
3.11. Hochmolekulare Katalysatoren	125
3.12. Durchführung der Katalyseversuche	126
3.13. Kristallstrukturanalysen	129
Abkürzungen	135
Anmerkungen	137
Zusammenfassung	161

1. Einleitung

1.1. Entwicklung und Bedeutung der enantioselektiven Katalyse

Die Geburt der stereoselektiven Synthese läßt sich zurück ins Jahr 1890 datieren. Damals wurde von E. Fischer ¹⁾ in einer Reaktion zwischen L-Arabinose und Cyanwasserstoff L-Mannonitril synthetisiert. Der Diastereomerenüberschuß betrug 66%. Zur Jahrhundertwende entdeckten Marckwald und McKenzie ²⁾ die kinetische Trennung von racemischer Mandelsäure durch Veresterung mit (-)-Menthol. Dies war das erste Beispiel einer nichtenzymatischen, enantioselektiven Methode. 1912 erfolgte dann die erste echte enantioselektive Katalyse. Es handelte sich dabei um die Darstellung von optisch aktivem Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Chinin diente als homogener Katalysator ³⁾. Hierbei werden dreimal soviel Äquivalente optisch reiner Mandelsäure erzeugt wie Katalysator eingesetzt wurde.

Schema 1, Darstellung von Mandelsäurenitril



Bei stöchiometrischen Umsetzungen muß der chirale Hilfsstoff dem Substrat äquimolar zugesetzt werden. Für katalytische Reaktionen genügt ein Bruchteil des chiralen Katalysators. Hilfsstoffe, wie sie für stöchiometrische Reaktionen benötigt werden, sind in großer Menge sehr teuer oder nur schwer herstellbar. Die enantioselektive Katalyse ist die eleganteste Methode zur Darstellung reiner stereoiso-

merer Verbindungen. Ein Katalysatormolekül vervielfacht die in ihm enthaltene Information. In günstigen Fällen ist der Multiplikator Zehntausend oder mehr ⁴⁾.

Zu den schnellsten und selektivsten der bisher künstlich geschaffenen Katalysatorsystemen gehören Rhodium-Bisphosphankomplexe. Sie wandeln N-derivatisierte Dehydroamino-säuren mit nahezu 100%iger optischer Reinheit in die entsprechenden Aminosäuren um ⁵⁾. Ebenso hohe Selektivitäten konnten vor kurzem mit Ruthenium-Bisphosphan-Komplexen erzielt werden. Sie eignen sich besonders zur Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren ⁶⁾ und β -Keto-Estern ^{7/8)}. Die Reaktionsprodukte stellen jeweils wertvolle Edukte für die Naturstoffsynthese bzw. die Pharmaindustrie dar ⁹⁾.

1.2. Die Bedeutung der Phosphane für die enantioselektive Katalyse

Das Metallatom als katalytisch aktives Zentrum ¹⁰⁾ ist nicht allein entscheidend für das Ergebnis der Katalyse. Die steuernde Funktion obliegt dem Bisphosphanligand. Er erzeugt am Metallatom eine charakteristische Umgebung, die den stereochemischen Ablauf der Katalyse kontrolliert ¹¹⁾. Angesichts der Bedeutung eines Syntheseverfahrens, das höchsten Ansprüchen an Chemo-, Regio- und Stereoselektivität genügt, wuchs die Anzahl der in der Literatur veröffentlichten Phosphanliganden rasch an. Die anfangs von Horner et al. ¹²⁾ synthetisierten chiralen Monophosphane wurden bald von Bisphosphanen verdrängt. Erstere besitzen während des Katalysezyklus keine konformativ stabile Anordnung am Metall. Letztere vermögen als Chelat zu binden. Dies schränkt ihre Konformationsvielfalt stark ein ^{13/14)}. Zusätzlich verfügen einige Bisphosphane über eine wenig flexible Ligandengeometrie. Sie ist notwendig um hohe

Selektivitäten zu erreichen. An späterer Stelle soll auf diesen Punkt noch näher eingegangen werden. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten, heute zur Verfügung stehenden Bisphosphanliganden gegeben.

1.2.1. Einteilung der Bisphosphanliganden

Grundsätzlich lassen sich chirale Bisphosphanliganden in drei Gruppen aufteilen ¹⁵⁾:

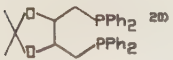
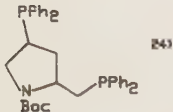
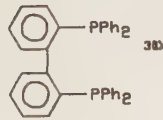
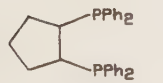
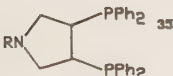
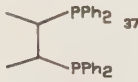
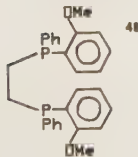
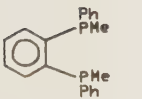
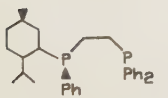
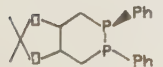
1. In Liganden, deren Stereozentren im verbindenden Kohlenstoffgerüst lokalisiert sind,
2. in solche, deren Phosphoratome Stereozentren bilden ^{16/17)}
3. und in Bisphosphane, die Stereozentren sowohl am Phosphor als auch im Kohlenstoffskelett enthalten.

Bild 1 stellt die wichtigsten Beispiele dieser Klassen, zusammen mit typischen Hydrierergebnissen vor. Die meisten der Liganden tragen ihre Stereozentren in der Kohlenstoffbrücke, die die Phosphoratome verbindet. Bisphosphane, die Phosphoratome als Stereozentren besitzen, sind nur wenige bekannt ¹⁸⁾. Beispiele für solche Liganden, die Phosphor- und Kohlenstoffatome als Stereozentren enthalten sind noch seltener.

Das 1,4-Bisphosphan Cyclodiop (Nr. 10 in Bild 1) stellt den einzigen bekannten Fall dar, in dem sowohl die Phosphor- als auch zwei Kohlenstoffatome der verbindenden Kette Träger chiraler Information sind. Allerdings nimmt dieser Ligand eine Sonderstellung ein. Er zeigt das Koordinationsverhalten eines Monophosphans ^{19/20)}.

Ein 1,2-Bisphosphan, in dem beide Phosphoratome und die beiden verbindenden Kohlenstoffatome Stereozentren sind, ist unseres Wissens bisher nicht bekannt ²¹⁾.

Bild 1, Übersicht über einige Phosphane

Phosphan	Hydriersubstrat	ee [%]	Literatur Praepar. / Anwend.	
	(Z)-2-Acetamido- zimsaeure	81	21, 22	23
		91	25	26-29
		84	31, 32, 33	31, 33
	(Z)-2-Benzamido- zimsaeure	100	34	34
	(Z)-2-Acetamido- zimsaeure	99	33	36
		89	38, 39	38, 39
		96	41	41, 42, 43
		52	44	44
		62	45	45
		71	46	46

1.3. Das Ziel dieser Arbeit

Für die Synthese eines anwendbaren Liganden, müssen die Ausgangsverbindungen billig und leicht zu beschaffen sein. Um Stereozentren einfach einführen zu können, greift man oft auf chirale Edukte zurück. Sie werden wenn möglich dem "chiral pool" ⁴⁸⁾ entnommen ⁴⁹⁾. Die Umwandlung in das Produkt geschieht durch Reaktionen, die entweder unter Retention oder Inversion der Konfiguration verlaufen. Eine aufwendige Trennung von Enantiomeren wird umgangen. Bei der Derivatisierung der Phosphorzentren von Bisphosphanliganden ist eine solche Trennung schwer zu vermeiden. Im chiral pool sind keine geeigneten P-chiralen Edukte enthalten ⁵⁰⁾. Darum existieren nur wenige Untersuchungen ⁵¹⁾ über die Variabilität der Phosphorzentren und deren Einfluß auf die enantioselektive Katalyse.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von P- und C-chiralen Bisphosphanliganden. Dabei sollen die Substituenten der Phosphoratome möglichst frei wählbar sein ⁵²⁾. Die gebildeten Diastereomeren sind zu trennen ⁵³⁾. Der Einfluß von vier benachbarten Stereozentren auf homogenkatalytische, enantioselektive Reaktionen ist zu untersuchen.

Jedes der Diastereomeren erzeugt am katalytisch aktiven Rhodiumatom eine definierte Umgebung. Deren Eigenschaften werden an Hand von Hydrierungen der α -Acetamidozimtsäure verglichen. Aus den gewonnenen Daten sollten Rückschlüsse auf den Ursprung der "chiralen Induktion" möglich sein, über den noch nicht viel bekannt ist ⁵⁴⁾. Durch den Austausch der Liganden am Phosphor wird nicht nur der sterische Anspruch der Bisphosphanliganden verändert. Die Derivatisierung bedingt auch ein anderes Donor-Acceptorver-

halten der Phosphane. So sind aus dieser Arbeit neue Katalysatoren für bisher nur schwer umzusetzende Substrate zu erwarten.

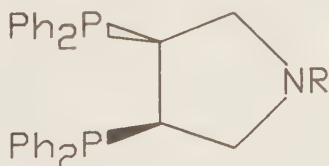
2. Präparation und Reaktionen der

$[P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S)]$ -Pyrphos-Derivate ⁵⁵⁾

2.1. Eigenschaften und Vorzüge der Pyrphosliganden

Als Ausgangsmaterial wurde (3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin ⁵⁶⁾ **1a** und **1b**, dargestellt in Bild 2, verwendet.

Bild 2, die Pyrphos-Liganden **1a** und **1b**



1a: R = H

1b: R = Benzyl

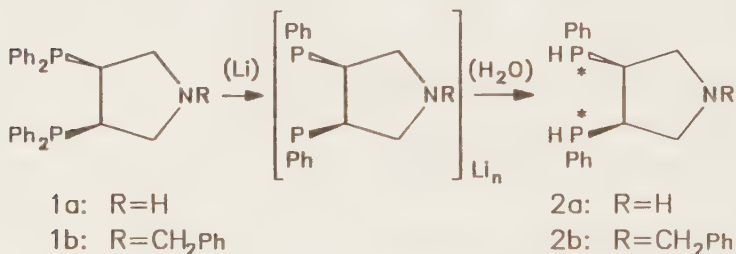
Neben der leichten Verfügbarkeit ⁵⁷⁾ (kurze Synthese, billige Edukte) beider Enantiomere, verfügt dieser Ligand über ein C₂-Symmetrieelement. Dies macht beide Phosphoratome während der Derivatisierung zu einheitlichen Reaktionszentren. Über das Pyrrolidin-N-Atom ist durch Salzbildung eine leichte Reinigung der Produkte möglich. Als funktionelle Gruppe ist der Stickstoff leicht zu derivatisieren. Dadurch können die Liganden an die verschiedensten Erfordernisse angepaßt werden. Z.B. spielt die Einführung eines t-Butoxycarbonylrestes bei der Trennung diastereomerer Verbindungen eine Rolle. Außerdem bilden die 3,4-Bisphosphinopyrrolidine mit Übergangsmetallen konformativ starre

Komplexe. Für eine Untersuchung der Grundlagen der Enantioselektion scheinen solche Verbindungen besonders geeignet zu sein.

2.2. Die Spaltung

Aus **1a** u. **1b** lassen sich nach einem bekannten Verfahren⁵⁸⁾ je eine Phenylgruppe pro Phosphoratom abspalten^{59/60)}. Dies ist in Schema 2 gezeigt.

Schema 2, Abspaltung je einer Phenylgruppe pro P-Atom.



Die Abspaltung der Phenylgruppen gelingt am besten mit Lithium in THF unter Ultraschalleinwirkung. Ohne Ultraschall vollzieht sich die Reaktion nur sehr langsam (mehr als zehn Stunden Reaktionszeit). Mit Ultraschall ist sie nach einer halben Stunde beendet⁶¹⁾.

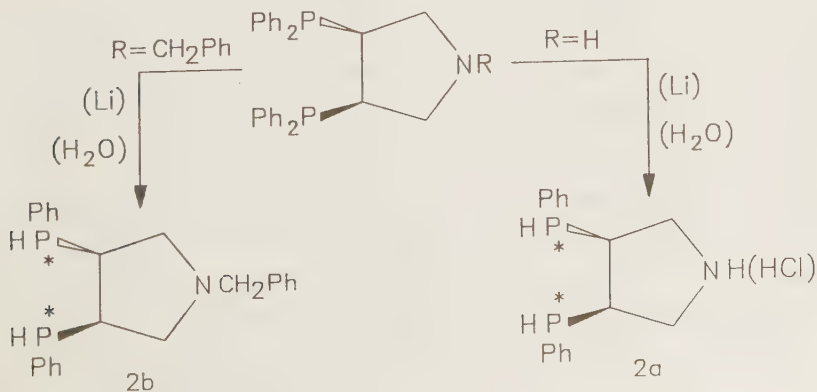
Mit Kalium ist die Spaltung, wenn auch mit schlechteren Ausbeuten, ebenfalls möglich. Bei der Reaktion mit Kalium kann ebenso von **1a**·HCl, suspendiert in THF, ausgegangen werden. Hierbei entsteht im Laufe der Reaktion ein halbes Äquivalent Wasserstoff. Die am Kalium gebildeten Phosphid-anionen werden sofort durch das Pyridinhydrochlorid protoniert. Die Lösung beginnt sich erst nach quantitativer Abgabe des Wasserstoffes gelb zu verfärben. Während der Reaktion muß die Temperatur des Ultraschallbades in der Nähe von 0°C gehalten werden, da sonst die Ausbeute sinkt. Wahr-

scheinlich reinigt der Ultraschall die reaktive Oberfläche des Alkalimetalls: Kurz nach Reaktionsbeginn ist die gesamte Metalloberfläche blank und mit einer Vielzahl von Vertiefungen versehen. Diese entstehen durch das Absprengen von Produktansammlungen auf der Oberfläche. Solche Korrosionseffekte, hervorgerufen durch Ultraschall sind bekannt. Sie werden unter dem Begriff der "Cavitation" zusammengefaßt ⁶²⁾. Dabei entstehen durch schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels kleine Gasblasen. Diese implodieren schließlich und erzeugen dabei durch Schockwellen lokale Drucke im Giga-Pascal-Bereich. Es treten Temperaturen bis zu 10^6 °C ⁶³⁾ auf.

2.2.1. Darstellung der P-H-Verbindung

Die Lithiumphosphide können mit Wasser in die Phosphane überführt werden (vgl. Schema 3). Dabei bilden sich die drei möglichen Diastereomeren im Verhältnis 1/1/2 ⁶⁴⁾. In der CIP-Nomenklatur sind dies (P(R),3R,4R,P'(R)), (P(S),3R,4R,P'(S)) und (P(R),3R,4R,P'(S)) = (P(S),3R,4R,P'(R)) ⁶⁵⁾. Die ersten beiden Isomeren besitzen nach wie vor C_2 -Symmetrie.

Schema 3, durchgeführte P-C-Bindungs-Spaltungen



Sie enthalten isochrone Phosphoratome. Das dritte Isomer besitzt nur noch die Identitätsoperation als Symmetrieelement und liefert im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem. Sie lassen sich als Hydrochloride (**2a,b**-*·HCl) ⁶⁶⁾ isolieren. Eine Auftrennung der Diastereomeren gelingt nicht. Das Pyrrolidin-N-Atom katalysiert Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen. Es stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht ein. In CD_3OD erfolgt dazu parallel eine Deuterierung, die nach etwa 30 min vollständig ist.

Die Konfiguration der Kohlenstoffatome bleibt während der Spaltreaktion erhalten. Die Messung des Drehwertes von **2a**-*·HCl aus sehr unterschiedlich langen Beschallzeiten lieferte einheitliche Werte. Im C-Gerüst racemisierte Verbindungen konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

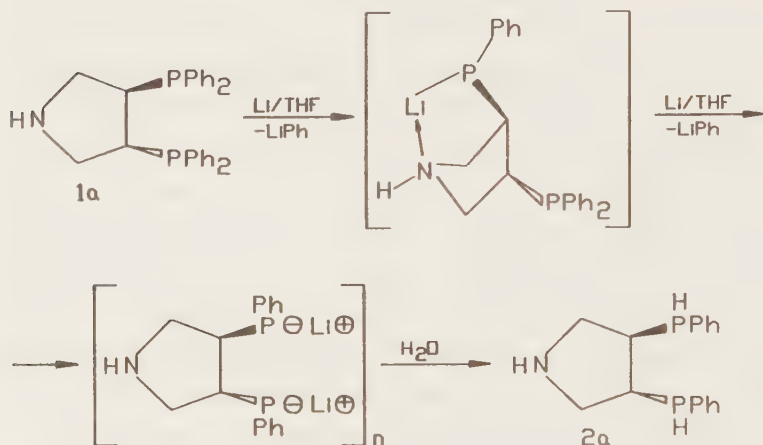
Vermutlich spielt bei der Abspaltung der Phenylreste das Pyrrolidin-N-Atom eine Rolle. Dafür gibt es mehrere Hinweise. Der erste ist die ausschließliche Bildung von Diphenylphosphan als einzigem P-haltigen Produkt bei der Spaltung von 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan ⁶⁷⁾. Zweitens ist die Ausbeute bei der Spaltung von **1a** wesentlich höher als bei **1b**. In den N-^tButoxycarbonyl- und N-Benzoyl-Derivaten ist das N-Atom maskiert. Die Spaltung dieser Verbindungen liefert nur Zersetzungsprodukte. Drittens extrahiert ($\text{P}(R,S), 3R, 4R, \text{P}'(R,S)$)-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin **4a**-* (vgl. Schema 7) aus basischen, LiI-haltigen Lösungen das Lithium in die Toluolphase. ($\text{P}(S), 3R, 4R, \text{P}'(S)$)-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin **4c**-, dessen N-Atom maskiert ist, zeigt kein solches Verhalten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren Lithiumiodid-haltiger Lösungen von **4a**-* in Dichlormethan sind durch Li-P-Kopplung sehr kompliziert. **4a**-* koordiniert also über je ein P- und

das N-Atom an LiI. Von der Ligandengeometrie her ist dies ohne weiteres möglich. Der P-N-Abstand in **1a** beträgt 320 pm ⁶⁸⁾. Eine gleichzeitige Koordination beider P-Atome und des N-Atoms an ein Metallatom ist allerdings unmöglich. Diese Argumentation wird unterstützt durch folgende Beobachtung: Während des Spaltvorganges, ungefähr zehn Minuten nach Reaktionsbeginn, fällt eine orange-gelbe Verbindung aus. Sie löst sich im weiteren Verlauf der Reaktion wieder auf. Ihr endgültiges Verschwinden zeigt das Ende der Spaltung an. Möglicherweise besteht der Niederschlag aus dem Produkt einer Monospaltung. Phosphid- und N-Atom sind darin an das Lithium koordiniert. Das $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer angesäuerten, der Spaltung entnommenen Probe des orangefarbenen Niederschlages zeigt ein Gemisch aus vier Verbindungen. Neben dem Edukt, dem vollständig gespaltenen Diphosphan und Diphenylphosphan existiert noch eine weitere Species. Sie enthält zwei chemisch verschiedene Phosphor- atome. Eine Kopplung ist nicht zu erkennen. Das Integralverhältnis beträgt 1 : 1. Das selbe Spektrum einer Probe, nach Auflösung des Niederschlages, zeigt nur noch Signale für Diphenylphosphan und 3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidin.

Die Abspaltung der zweiten Phenylgruppe führt zu einer löslichen Species. Dabei ist das Lithiumion von den zwei Phosphideinheiten eines Pyrphosliganden komplexiert. Die Struktur einer solchen Einheit wurde kürzlich für 1,2-Bis-(phenyl-phosphido)ethan durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärt ⁶⁹⁾. Das Ergebnis ist in Bild 3 wiedergegeben. Bei Verwendung von **1b** als Ausgangsmaterial fällt kein Niederschlag aus: Das tertiäre Amin ist zu sperrig um gut an das Lithium koordinieren zu können. Diese Koordination ist jedoch als Schutz vor einer Fragmentierung während der Spal-

tung notwendig. Darum erhält man bei der Verwendung von **1b** als Ausgangsmaterial eine geringere Ausbeute. Aus diesen Beobachtungen kann man sich den Ablauf der Spaltung von **1a** wie in Schema 4 skizziert vorstellen.

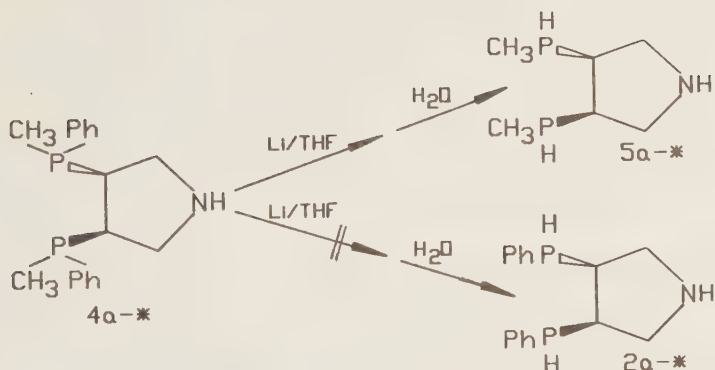
Schema 4, Vorstellung über den Ablauf der Spaltung



2.2.2. Versuche zur Spaltung von $(P(R,S), 3R, 4R, P'(R,S))$ -3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin **4a**-*

Die Verbindungen **4a**-* können nochmals mit Lithium in THF reduziert werden. Wieder ist der Einsatz von Ultraschall zur Reaktionsbeschleunigung notwendig. Die reduktive Eliminierung eines Phosphorsubstituenten aus **4a**-* kann zu zwei Verbindungen führen. Die Reaktionspfade sind in Schema 5 skizziert.

Schema 5, Eliminierung der zweiten Phenylgruppe



Wird die Methylgruppe abgespalten, erhält man nach einer Protonierung die Phosphane **2a-***. Aus der Spaltung der P-Aryl-Bindung resultieren die Dialkylphosphane **5a-***. Für Monophosphane erfolgt die Eliminierung statistisch. In der Literatur sind dafür Beispiele zu finden ⁷⁰⁾. Bei den Pyrophosderivaten **4a-*** entsteht als Hauptprodukt **5a-***. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des protonierten Rohproduktes können keine Signale von Alkyl-Phenyl-Phosphanen des Typs **2a-*** nachgewiesen werden $[(-38 \text{ ppm}) \geq \delta \geq (-45 \text{ ppm})]$. Es sind neben den Eduktpeaks $[(-25 \text{ ppm}) \geq \delta \geq (-28 \text{ ppm})]$ der Verbindungen **4a-*** nur sechs neue Signale zwischen $[(-70 \text{ ppm}) \geq \delta \geq (-76 \text{ ppm})]$ zu erkennen. Sie zeigen das typische Muster eines AB-Systems und zweier Singulets. Der Hochfeldshift kennzeichnet die entstandenen Verbindungen als Dialkylphosphane **5a-***. Die Spaltung vollzieht sich hier wesentlich langsamer als bei **1a**. Für eine quantitative Umsetzung muß 5 - 6 Stunden lang beschallt werden. **5a-*** entsteht nur zu

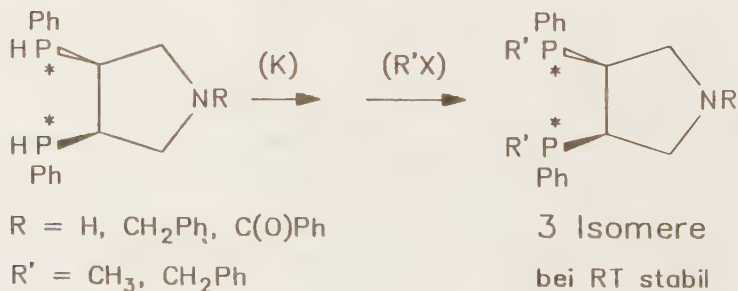
50 - 60% ^{71/72}). Verwendet man auf dem Weg von 4a-* nach 5a-* Kalium statt Lithium, sinken die Ausbeuten stark ab.

Eine Umsetzung von Komplexen der Zusammensetzung (1b)MCl₂ (mit M = Fe, Ru, Ni, Pt) mit Lithium oder Kalium gelingt nicht. Erst nach Zusatz von 10 mol-% Naphthalin werden die Komplexe reduziert. Am Ende der Reaktion, nach einer Protonierung mit Wasser, lassen sich nur Diphenylphosphan und Metall isolieren.

2.3. Die Alkylierung der Phosphide

Aus 2a-*·HCl kann mit Kalium in THF wieder eine Phosphidlösung dargestellt werden. Dabei werden 1.5 mol Wasserstoff frei. Das N-H-Proton wird nicht abgespalten. Durch Zusatz von Methyljodid können die Phosphide alkyliert werden. Das entstehende Gemisch der drei diastereomeren (3R,4R)-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine 4a-* ist in verdünnter Salzsäure löslich. Es kann, wie für Amine üblich, aufgearbeitet werden. Die drei Isomeren von 4a-* bilden sich mit einer Ausbeute von annähernd 100%. Das Isomerenverhältnis beträgt 1/1/2.

Schema 6, Alkylierung der P-Atome

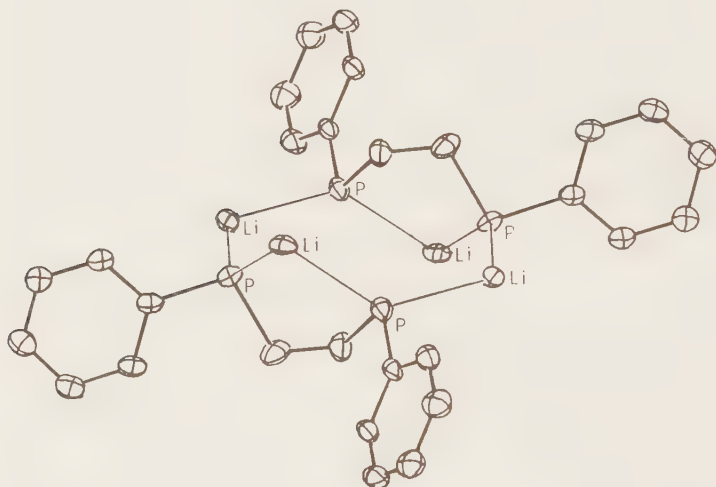


Eine Methylierung der Lithiumphosphide direkt nach der Abspaltung der Phenylgruppen liefert ein sehr komplexes Produktgemisch. Über ähnliche Schwierigkeiten wurde schon

mehrfach berichtet ⁷³⁾. Deprotoniert man **2a**-* mit n-Butyllithium in THF und alkyliert anschließend mit Methyljodid, erhält man dasselbe Ergebnis. Wahrscheinlich werden die alkylierten Produkte sofort nach ihrer Entstehung durch starke Basen (wie n-Butyl- oder Phenyllithium) am Pyrrolidinring und an der Methylgruppe deprotoniert. Dies führt zur Racemisierung der Stereozentren im Kohlenstoffgerüst. Es bildet sich ein breites Produktspektrum.

Dagegen kann nach Zusatz eines kleinen Wasserüberschusses mit Kalium eine Phosphidlösung erzeugt werden, die kein Phenylalkali mehr enthält. Diese kann wie in Schema 6 gezeigt methyliert werden ⁷⁴⁾. **4a**-* bildet sich bei diesem Eintopfverfahren mit einem Isomerenverhältnis von 1/1.2/7.8. Die Ausbeute an **4a**-, bezogen auf **1a** als Edukt beträgt 85%. Das von der statistischen Verteilung abweichende Diastereomerenverhältnis beruht auf der Anwesenheit von Lithiumionen während der Alkylierung. Dieses komplexiert die Bisphosphide im Gegensatz zu Kalium ^{75/76)}. Der hohe Anteil des C₁-symmetrischen Phosphans (P(R), 3R, 4R, P'(S)) **3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4a-3)** von 78 % am Gesamtprodukt ⁷⁷⁾ läßt sich zum einen auf die Symmetrie des Moleküls zurückführen: 50% resultieren aus der statistisch doppelt so hohen Bildungswahrscheinlichkeit des C₁-Isomeren (1/1/2, vgl. 2.2.1.). Zum anderen liegen die Lithiumkomplexe, wahrscheinlich auch die der Pyrphosphphide, dimer vor. Bild 3 zeigt die Kristallstruktur des schon erwähnten Lithiumkomplexes von 1,2-Bis-(phenylphosphido)ethan ⁷⁸⁾. In dieser Struktur ist die Stellung der Phenylgruppen einmal axial und einmal äquatorial pro Bisphosphidoeinheit schon vorgegeben. Existieren solche Komplexe in Lösung auch für das Pyrrolidingerüst, dienen sie als Matrix für die Bildung von **4a-3** in THF.

Bild 3, Kristallstruktur des dimeren Phosphidokomplexes



Im Fall der Kaliumphosphide tritt, außer der statistischen, so gut wie keine Anreicherung eines Isomers auf. Die Bildung der Diastereomeren ist kinetisch kontrolliert. Eine Rotation der Phosphoreinheiten um die $C_3 - P_1$ - bzw. um die $C_2 - P_2$ - Bindungen findet weitgehend ungehindert statt.

Bei den Phosphanen **2a**-* erhält man, wie schon erwähnt, die exakte Isomerenverteilung von 1/1/2. Hierbei handelt es sich aber, im Gegensatz zu oben, um die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes. Dieses wird zusätzlich durch das basische Pyrrolidin-N-Atom katalysiert.

Erhitzt man ein beliebiges Isomerengemisch von **4a**-* für 10 min auf 150°C, stellt sich eine Isomerenverteilung von 1/1/2 ein. So eignet sich auch die Eintopfmethode zur Darstellung eines jeden Isomeren. Die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen bleibt erhalten.

2.3.1. Die Darstellung von (P(R),3R,4R,P'(S))-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin 3a-*

Alkyliert man die Lithiumphosphide mit Benzylchlorid statt mit Methyliodid, verläuft die Reaktion wesentlich spezifischer. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zusatz von Salzsäure und Toluol fällt (P(R),3R,4R,P'(S))-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidinhydrochlorid (3a-3·HCl) in 85% Ausbeute analysen- und isomerenrein aus (vgl. 2.4.).

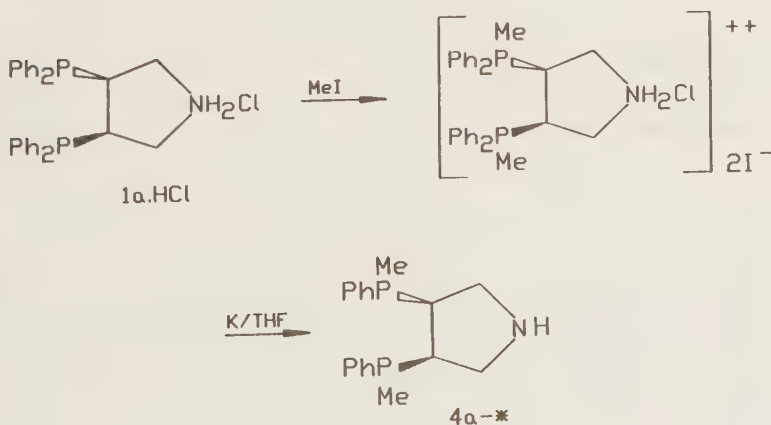
Alle Pyrrolidin-N-Derivate von Pyrphos selbst ⁷⁹⁾, sind auch für die neuen Liganden mit vier Stereozentren zugänglich. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich der ^tButoxycarbonylrest neben dem Benzoylrest verwendet. Die Palette der durchgeführten Reaktionen zeigt Schema 7 ⁸⁰⁾.

2.3.2. Andere Wege zu (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-3,4-Bis-(methylphenylphosphino)pyrrolidinen

2.3.2.1. Die Spaltung von Phosphoniumiodiden

Aus quartären Phosphoniumverbindungen läßt sich reduktiv Toluol eliminieren ⁸¹⁾, wenn ein Rest eine Benzylgruppe ist. Das Produkt ist ein tertiäres Phosphan. In Analogie dazu wurde versucht [(3R,4R)-3,4-Bis(methyldiphenylphosphonium)pyrrolidin]diiodid mit Kalium umzusetzen. Die Reaktion zeigt Schema 8.

Schema 8, Reduktion einer Phosphoniumverbindung



Die Umsetzung von **1a.HCl** in Methanol mit MeI zum Phosphoniumsalz verläuft bei Raumtemperatur quantitativ innerhalb einer Stunde. Die Spaltung einer Suspension des Salzes in THF gelingt nur mit Kalium unter Beschallung bei 60°C . Das Kalium wird dabei knapp überstöchiometrisch eingesetzt; seine Oberfläche färbt sich während der Abspaltung gelb. Nach Abschluß der Reaktion isoliert man **4a-*** mit ei-

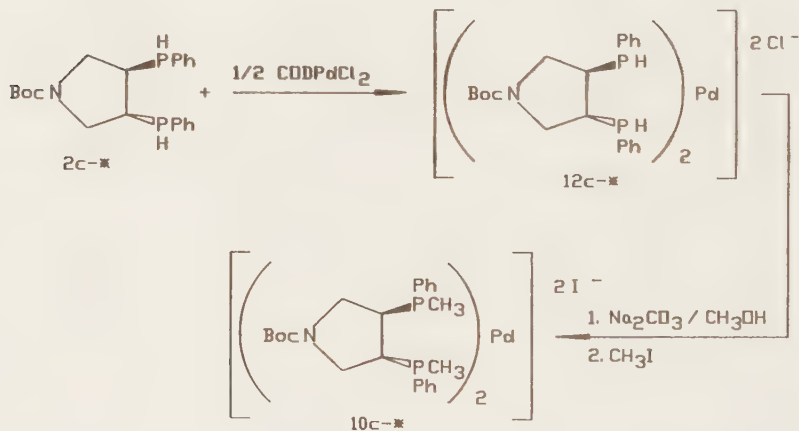
ner Ausbeute von 55% und einem Isomerenverhältnis von 1/1/8.

2.3.2.2. Die Alkylierung von

[Bis((P(*R,S*), 3(*R*), 4(*R*), P'(*R,S*))-1-*t*-Butoxycarbonyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P')palladium]dichlorid **12c-***

In Kapitel 2.6. werden die komplexchemischen Eigenschaften der neuen Liganden **2** näher beschrieben. Wie dort gezeigt wird, sind die kationischen Komplexe des Typs [(**2c-***)₂Pd]Cl₂ (**12c-***) leicht darstellbar.

Schema 9, Alkylierung am Komplex



In diesen hellorangen, in Methanol gut löslichen Verbindungen sind die Protonen der Phosphor-Wasserstoffbindungen sehr acid ⁸²⁾. Sie lassen sich mit Na₂CO₃ deprotonieren ⁸³⁾. Es entsteht mit der Base sofort eine stabile, tief weinrot gefärbte, klare Lösung. Über deren genaue Zusammensetzung liegen keine Daten vor ⁸⁴⁾. Durch Umsetzen dieser Lösung mit Methyljodid lassen sich die Phosphoratome methy-

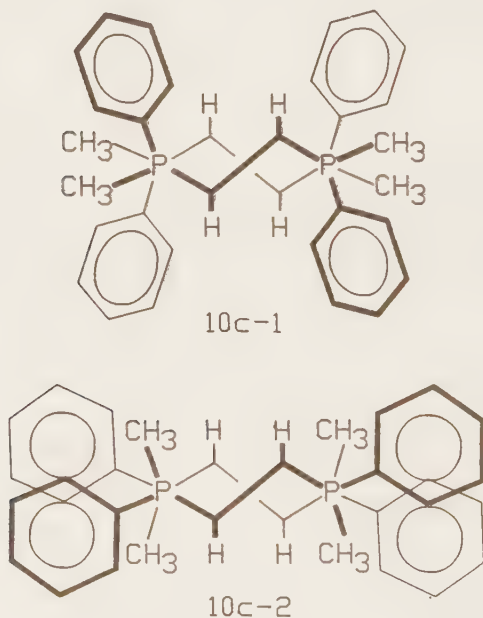
lieren. Die Reaktion verläuft im Fall der hier verwendeten Phosphane sehr langsam ⁸⁵⁾. Um 90 % Umsatz zu erreichen, muß eine Woche gerührt werden. Das Methyliodid reagiert in einer Parallelreaktion mit Methanol zum Dimethylether. Der Reaktionslösung muß also ständig Methyliodid nachgeführt werden. Da die deprotonierten Komplexe sehr oxidationsempfindlich sind, geschieht dies am besten kontinuierlich über die Gasphase. Dazu wird das Reaktionsgefäß an einen Vorratsbehälter angekoppelt. Bei der Alkylierung entsteht Natriumiodid. Dieses ersetzt in den Komplexen die Chlorid-, gegen Iodidionen. Darum entsteht aus 12c-* nur der Iodidkomplex 10c-*.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produktes zeigt das komplizierte Linienmuster der Verbindungen $[(4c-*)_2\text{Pd}]\text{I}_2$ (10c-*). Durch die Kombination der drei diastereomeren Bisphosphane entstehen sieben unterscheidbare, kationische Palladiumkomplexe (10c-*) ⁸⁶⁾. Ihre NMR-Signale überlagern sich. Eine exakte Analyse des Gesamtspektrums ist sehr kompliziert ⁸⁷⁾ und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Allerdings erscheint im Spektrum ein Singulett sehr intensiv. Dies kann nur mit der Anreicherung eines der beiden C_2 -symmetrischen Phosphane in Einklang gebracht werden ⁸⁸⁾. Tatsächlich zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der aus den Komplexen freigesetzten Phosphane (vgl. 2.5.) ein Verhältnis der Verbindungen 4c-1/4c-3 von 4/6. Der Anteil der Verbindung 4c-2 liegt unter der Nachweisgrenze.

Die Selektivität der Phosphor-Alkylierung am Komplex ergibt sich aus der Nachbarschaft ⁸⁹⁾ einer sterisch anspruchsvollen Phenylgruppe. Wie aus der Kristallstrukturanalyse des Rhodiumkomplexes 32b ersichtlich (vgl. 2.7.), sind es die äquatorialen, nicht die axialen Phenylgruppen, die das COD deformieren. Erstere sind auch hier verantwort-

lich für die Diastereoselektivität der Alkylierung. In der Verbindung $[(4c-2)_2Pd]I_2$ (10c-2) sind nur äquatoriale Phenylgruppen vorhanden. Da diese Anordnung den größtmöglichen sterischen Streß bedingt, hat sie die kleinste Bildungswahrscheinlichkeit. In Bild 4 sind die Projektionen der Komplexe 10c-1 und 10c-2 entlang einer der C_2 -Achsen skizziert.

Bild 4, Überlappung der Phenylgruppen bei 10c-1 und 10c-2

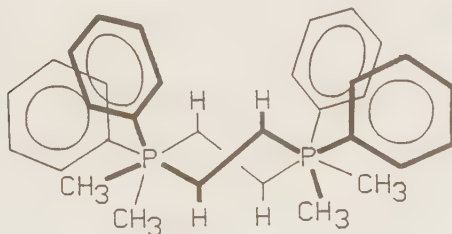


Genau das Umgekehrte gilt für die Bildung von $[(4c-1)_2Pd]Cl_2$ 10c-1. Das neue Stereozentrum kann gut ausgebildet werden, wenn sich die benachbarten Phenylgruppen axial ausgerichtet haben. Das neue Stereozentrum besitzt dann dieselbe Konfiguration wie das benachbarte P-Atom.

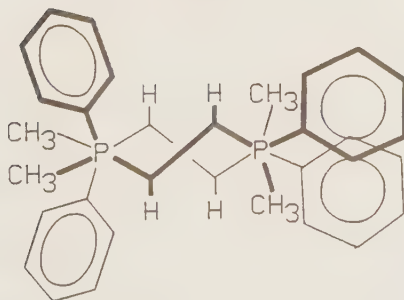
$[(2c-1)_2Pd]Cl_2$ 12c-3 hat aufgrund der C_1 -Symmetrie zwei mögliche Anordnungen der Bisphosphane: Einmal sind je zwei äquatoriale und zwei axiale Phenylgruppen benachbart. Im anderen Fall befinden sich die Phenylgruppen auf einer Seite der Koordinationsebene ⁹⁰).

Bild 5 stellt beide Möglichkeiten schematisch dar. Keine dieser Anordnungen verursacht eine Spannung, die das Auftreten einer Verbindung so unwahrscheinlich machen würde, wie die Anordnung der Phosphane in 10c-2. Beide Möglichkeiten zusammen ⁹¹) ergeben die Dominanz der Verbindung 10c-3 (60 %) im Produktgemisch.

Bild 5, die zwei Anordnungen von 10c-3



10c-3



2.3.3. Weitere Phosphorderivate, Grenzen der Alkylierung

Die Lithium- oder Kaliumphosphide lassen sich nicht nur mit Methyljodid oder mit Benzylchlorid alkylieren. Schema 10 zeigt einige weitere Beispiele.

Aus dem Schema geht hervor, daß die zulässigen Halogenide nur durch zwei Bedingungen eingeschränkt werden:

1. Sie dürfen keine zur Eliminierung neigenden β -Wasserstoffatome besitzen. Darum scheiden Alkylierungsmittel wie i- oder n-Propyljodid aus.
2. Gegenüber Phosphiden muß das halogenierte C-Atom das einzige, reaktive Zentrum sein. Darum verläuft die Alkylierungsreaktion mit α -Bromessigsäuremethylester unspezifisch, mit Allylbromid jedoch glatt zum Allylphosphan.

Aufgrund dieser Einschränkungen sind durch Alkylierung der Phosphide eine große Gruppe von Bisphosphanliganden mit zusätzlichen funktionalen Zentren nicht zugänglich. In Abschnitt 2.6 wird ein anderes Syntheschema für derartige Verbindungen vorgestellt.

Alle Alkylierungen verlaufen unter Erhalt der Kohlenstoff-Konfigurationen. Die Ausbeuten sind gut. Nach einer Optimierung der Synthese liegen sie nahe 90%. Dies wurde für den Fall der P-Methyl-Verbindungen gezeigt. Es stehen immer alle drei diastereomeren Formen zur Verfügung^{9,2)}. Der Trennungsgang der diastereomeren Verbindungen 4a-1,2,3 (vgl. 2.5.) läßt sich auch an andere P-Derivate des Pyrphosgerüsts anpassen (vgl. 2.6.). Damit ist jedes Isomer einzeln zugänglich. Eine Präparation eines diastereomeren Liganden ist auch in größerem Maßstab möglich. Die beiden anderen isomeren Phosphane sind nicht verloren. Aus ihnen entsteht durch Erhitzen wieder das thermody-

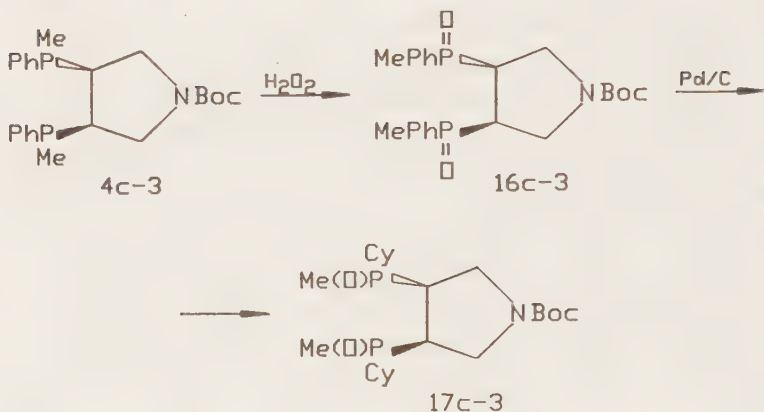
namische Gleichgewichtsgemisch der drei Isomere. Dieses wird dem nächsten Trennungsgang zugeführt.

Die Reinigung von Liganden mit weiteren funktionellen Gruppen kann Probleme bereiten. Der Versuch 13a-* analog den Verbindungen 4a-* zu isolieren, führt zur Polymerisation. Hier bietet sich eine alternative Aufarbeitung an: Nach der Alkylierung werden alle Phosphan-haltigen Produkte in Komplexe der Form (Phosphan₂)PdI₂ überführt. Die Chromatographie des Komplexgemisches über Kieselgel liefert die reinen Komplexe 14a-*. Behandelt man das Phosphangemisch vor der Komplexierung mit ¹Butoxypyrokohlensäure, erhält man die Liganden als N-Boc-Derivate. Deren gereinigte Palladiumkomplexe können direkt der Isomerentrennung zugeführt werden ⁹³).

2.3.3.1. Ein Weg zu [(P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-3,4-Bis-(cyclohexylmethylphosphino)pyrrolidin-P,P']-dioxiden

Das isomere (P(R),3R,4R,P'(S))-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4c-3) läßt sich mit 30%iger H₂O₂-Lösung quantitativ zum Bisphosphanoxid 16c-3 oxidieren ⁹⁴). Solche Oxidationen verlaufen unter Retention der Konfiguration am Phosphor ⁹⁵). Die Phenylgruppen solcher Phosphanoxide lassen sich nach literaturbekannten Methoden ^{96/97}) zu Cyclohexylringen hydrieren. Diese Umsetzung wurde hier mit Palladium auf Kohle im Autoklaven unter Wasserstoffdruck versucht. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes zeigt die fast vollständige Hydrierung der aromatischen Phenylgruppen. Eine Optimierung der Methode wurde nicht versucht ⁹⁸).

Schema 11, Oxidation und Hydrierung von 4c-3

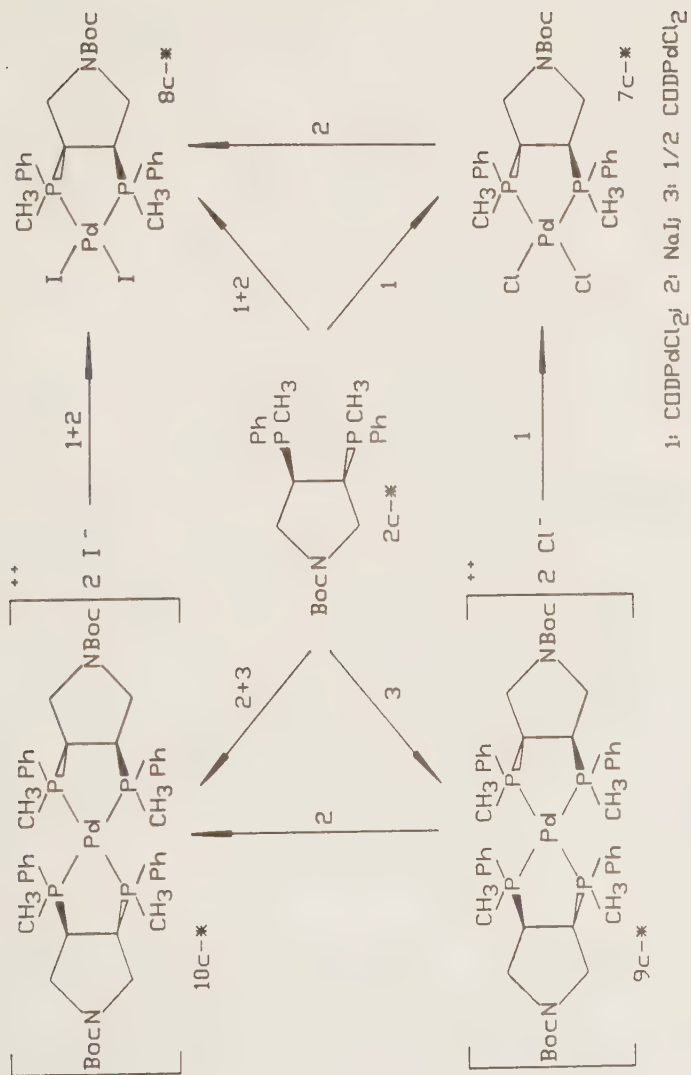


2.4. Komplexe der neuen P-Alkyl-Phenyl-Liganden

Die neu dargestellten Liganden 2 - 4 sind gute Chelatliganden für Übergangsmetalle. Die Komplexe der Liganden 2 werden unter 2.6. besprochen. Sie dienen als Ausgangsmaterial für eine neue Gruppe von chiralen Bisphosphanen.

In Schema 12 sind die neutralen und kationischen Palladiumkomplexe der Verbindung 4c dargestellt.

Schema 12, Komplexe der Verbindungen 4

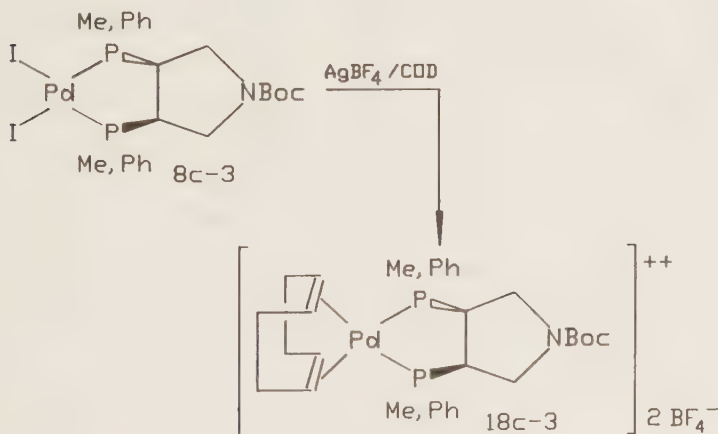


Alle Komplexe in Schema 12 sind luftstabil. In den neutralen Palladiumkomplexen sind die ^{31}P -NMR-Signale der verschiedenen Diastereomeren weiter getrennt als in den freien Phosphanen. Daher eignen sich diese Komplexe zur Reinheitsprüfung. Über die neutralen Diiodopalladiumkomplexe **8c**-* ist die Trennung der Diastereomeren **4c**-1,2,3 möglich (vgl. 2.5.). Man erhält die Iodokomplexe durch Rühren der Chlorokomplexe mit einem Überschuß von festem NaI in CH_2Cl_2 . Wie die Analyse zeigt, ist der Austausch von Chlorid gegen Iodid quantitativ.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **9c**-* (bzw. **10c**-*) wurde schon in Kapitel 2.3.2.2. besprochen. In den IR-Spektren der Komplexe **7c**-, **8c**-, **9c**-, **10c**-* taucht bei $1385 - 1390\text{ cm}^{-1}$ eine neue, breite Bande auf. Diese läßt sich der P-Me-Schwingung zuordnen. Sie ist, neben der P-Aryl-Schwingung bei $1430 - 1440\text{ cm}^{-1}$ typisch für die ganze Reihe der P-Alkyl-Phenyl-Phosphane. Das Verschwinden der P-H-Streckschwingung und das Auftauchen dieser P-Alkyl-Schwingung kann als Charakteristikum einer vollständig verlaufenen Alkylierung benutzt werden.

Die Umsetzung des isomerenreinen Komplexes **8c-3** (vgl. 2.5.) mit AgBF_4 und COD zum biskationischen Komplex **18c-3** verläuft quantitativ. Er fällt als hellgelbes Pulver an.

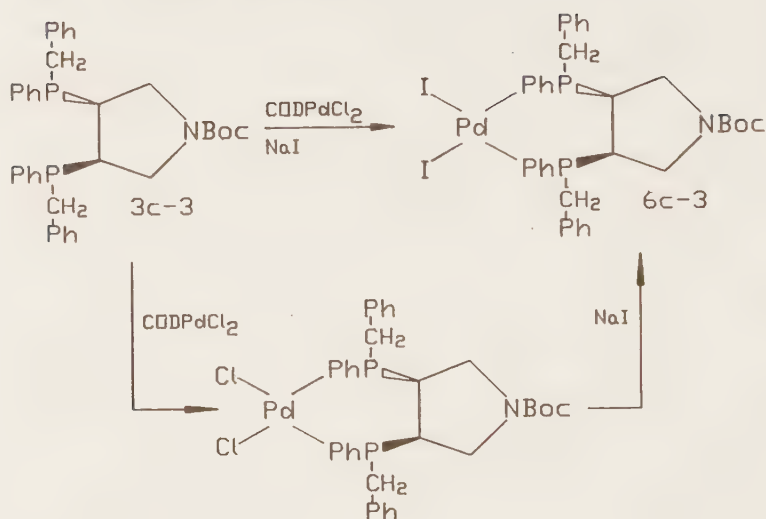
Schema 13, Einführung von COD in **8c-3**



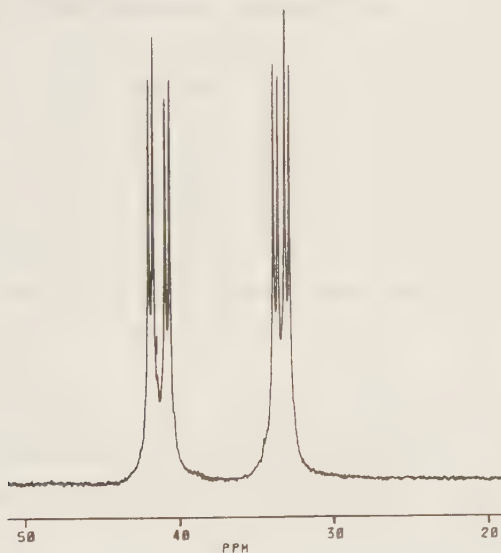
Die $J_{\text{PP}'}$ -Koppelkonstante dieses Komplexes ist null. Darum besteht das $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung nur aus zwei Peaks. Dies ist bei 1,2-Bisphosphankomplexen möglich. Die Kopplungskonstante ergibt sich aus der Kombination einer "through-metal" ($2J_{\text{PMP}}$)- und "through-back-bone" ($^3J_{\text{PCCP}}$)-Kopplung. Sie tragen unterschiedliche Vorzeichen. Sind die Kopplungskonstanten gleich groß, heben sie sich auf⁹⁹⁾.

Die Umsetzung von (P(R), 3*R*, 4*R*, P'(*S*))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin **3c-3** (vgl. Schema 7) zu dem Palladiumkomplex **6c-3** zeigt Schema 14. Sie erfolgt analog der Reaktion der P-Methyl-Verbindung **4c-***.

Schema 14, P-Benzyl-Komplexe



Eine vollständige Charakterisierung der Palladiumkomplexe **6c-*** (Schema 14) ist durch 1D-NMR-Spektroskopie nicht mehr möglich. Die Rotation des BOC-Restes ist auf der NMR-Zeitskala langsam. Dadurch werden die Rotamere im NMR-Spektrum sichtbar; ein zweiter Liniensatz entsteht. Bild 6 zeigt das 1D- $^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Komplexe **6c-*** (100).

Bild 6, $1D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **6c-3**

Die acht Signale können eindeutig den zwei AB-Systemen der Rotameren zugeordnet werden. Es muß also hauptsächlich das Isomer **6c-3** gebildet worden sein. Die Signale sind jedoch eng benachbart. Kleine Anteile der C_2 -symmetrischen Verbindungen wären nicht nachzuweisen, wenn deren Singulett unter den starken Peaks der AB-Systeme liegen würden.

Die Isomerenreinheit von **6c-3** wurde durch ein $2D-J$ -aufgelöstes $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Experiment endgültig bestätigt. Dieses Experiment erlaubt die Trennung koppelnder und nicht-koppelnder Systeme. Auf der $J_{PP'} = 0$ - Horizontalen 101 sind keine Singulett C_2 -symmetrischer Systeme nachzuweisen 102 .

2.5. Die Trennung der $(P(R,S), 3R, 4R, P'(R,S))$ -1- t Butoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidine

Die Trennung der drei Diastereomeren von **4a-*** und des N - t Butoxycarbonylderivates **4c-***, gelang weder durch Kri-

stallisation noch durch Chromatographie. Dagegen sind die drei diastereomeren Diiodo-Palladium-Komplexe **8c-*** durch Chromatographie trennbar. Sie bieten gegenüber den freien Phosphanen einige Vorteile. Da sie oxidationsstabil sind (z.B. zersetzt sich **8c-3** an Luft erst über 200°C; der Komplex verhält sich sogar gegen 30%ige H₂O₂ tagelang inert), kann bei der Trennung an Luft gearbeitet werden. Weiterhin sind die Komplexe intensiv gelborange gefärbt. So läßt sich der Fortgang der Trennung durch Augenschein verfolgen. Bei den farblosen, freien Phosphanen mußte ein UV-Detektor eingesetzt werden.

Es eignen sich nur die Iodo-, nicht die Chloro-Komplexe zur chromatographischen Trennung. Letztere sind unter den gewählten Bedingungen nicht lauffähig. Sie reagieren unter Chloridaustausch mit der Oberfläche der stationären Phase.

Bei der Komplexbildung bilden die Phosphane gespannte, fünfgliedrige Chelatringe aus (vgl. 2.8.). Die Stereozentren sind nun fest in ein Ringsystem integriert. Dies schränkt die Konformationsvielfalt¹⁰³⁾ erheblich ein. Unterschiede in Größe und Stellung der an die Stereozentren gebundenen Gruppen kommen voll zum Tragen. Dadurch erhöht sich die Trennschärfe der Chromatographie¹⁰⁴⁾. In diesem Effekt liegt der wichtigste Grund, Komplexe zur Trennung der Diastereomeren einzusetzen.

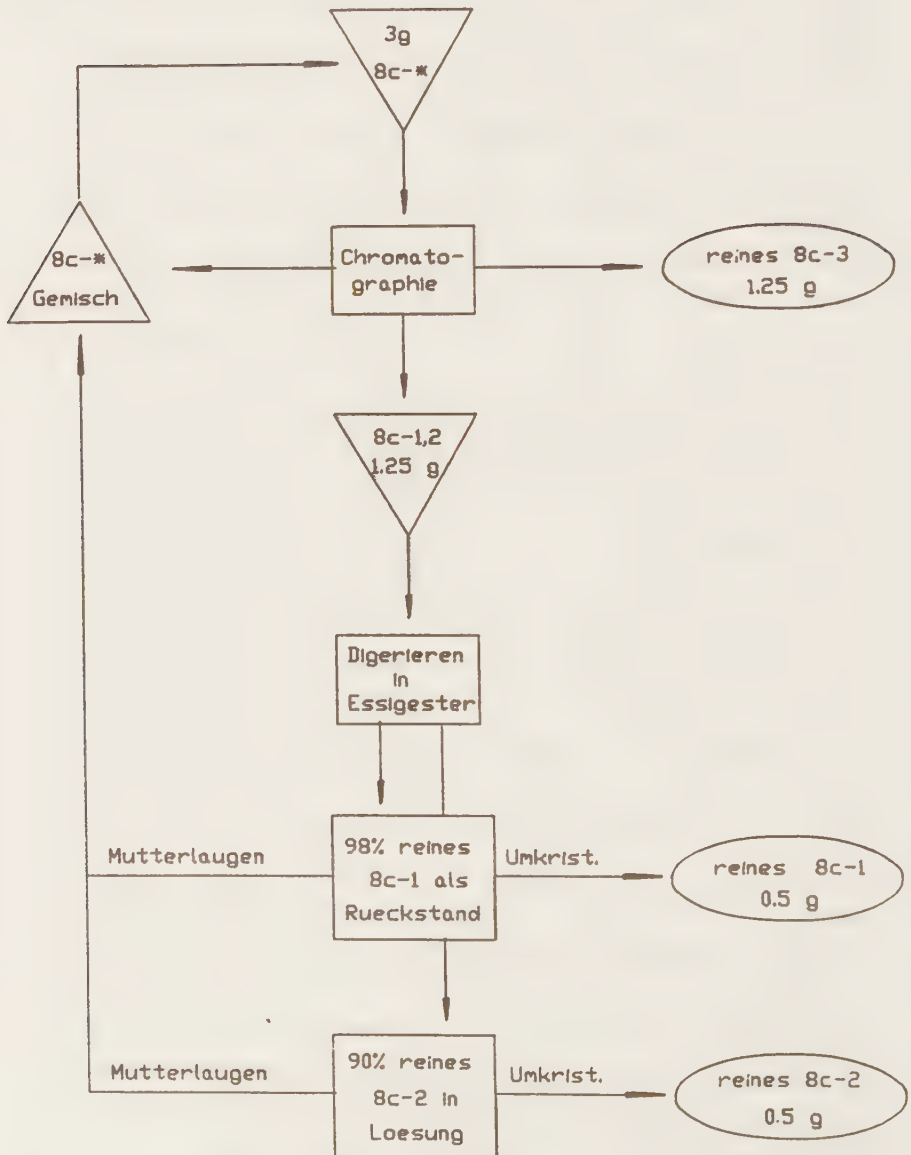
Durch die Chromatographie sind die Komplexe **8c-*** in zwei Fraktionen zerlegbar. Die erste enthält ein Gemisch von (P(R), 3R, 4R, P'(R))-1-^t-Butoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-1**) und (P(S), 3R, 4R, P'(S))-1-^t-Butoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-2**) als Diiodopalladiumkomplexe **8c-1** bzw. **8c-2**. Die zweite besteht aus reinem (P(R), 3R, 4R, P'(S))-1-^t-Butoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-3**) als Diiodo-

palladiumkomplex **8c-3**. Beim Ausfällen aus den meisten Lösungsmitteln bilden **8c-1** und **8c-2** Mischkristalle im Verhältnis 1 : 1. Sie lassen sich jedoch trennen, indem man eine Dichlormethan-Lösung der beiden Komponenten schnell einrotiert. Der Rückstand wird mit wenig Ethylacetat kurz digeriert ¹⁰⁵⁾. Dabei geht 90% reines **8c-2** in Lösung. Zurück bleibt 98% reines **8c-1**. Beide können durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol auf eine Reinheit über 99% gebracht werden. Schema 15 faßt den Trennvorgang in einem Blockdiagramm zusammen.

Von $(4c-1)PdI_2$ (**8c-1**) haben wir die Kristallstruktur bestimmt. Sie wird in Kap. 2.7. besprochen. Es handelt sich um den Komplex mit der absoluten Konfiguration $((P(S), 3R, 4R, P'(S)))$. Die Verbindung enthält nur axiale Phenylgruppen. Aus dieser Struktur kennen wir die Zuordnung eines ^{31}P -NMR-Signals zur absoluten Konfiguration an den Phosphoratomen. Damit ist es möglich, in allen drei Diastereomeren die absolute Konfiguration festzulegen ¹⁰⁶⁾. Die Diastereomeren können deshalb rein oder in Gemischen an Hand ihrer ^{31}P -NMR-Spektren identifiziert werden.

Das Gemisch der Komplexe **8c-*** zeigt andere Eigenschaften als die getrennten Isomeren. Es lösen sich 7 g des Gemisches in 9 - 10 ml CH_2Cl_2 . Die einzelnen Komponenten sind viel schwerer löslich. So geht z.B. 1 g **8c-1** erst in 20 ml CH_2Cl_2 in Lösung. Eine osmometrische Molmassenbestimmung der Einzelkomplexe und des Gemisches ergab jedoch immer die Molmasse der Monomeren. Es liegen also, zumindest in verdünnter Lösung, keine komplexeren Aggregate der Monomeren vor. Die getrennten Komplexe **8c-1,2,3** zeigen unterschiedliche Absorptionsbanden in ihren UV-Spektren. **8c-1** absorbiert bei 340 nm; **8c-2** bei 370 nm und **8c-3** besitzt eine

Schema 15, Blockdiagramm der Trennung

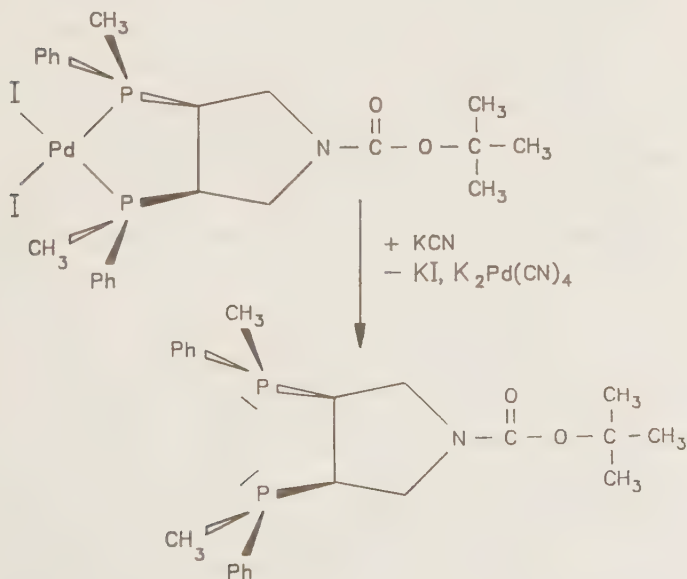


Bande bei 355 nm. Im Gemisch der Komplexe überdecken sich die drei Absorptionen zu einer breiten Bande.

Beim Behandeln einer Toluolsuspension der Komplexe **8c-1,2,3** mit einer wässrigen Cyanidlösung, werden die isomerenreinen Liganden in quantitativer Ausbeute freigesetzt¹⁰⁷⁾. **4c-2** und **4c-3** fallen in Form farbloser Öle an. **4c-1** ist ein farbloser, kristalliner Festkörper.

Da die absolute Konfiguration des Komplexes **8c-1** bekannt ist, kennt man auch die Konfigurationen der freien Liganden **4c-1,2,3**. Die Identifizierung der aus den Komplexen freigesetzten Einzelisomere ist wieder an Hand ihrer ³¹P-NMR-Spektren möglich.

Schema 16, Freisetzen der Phosphane aus den Komplexen



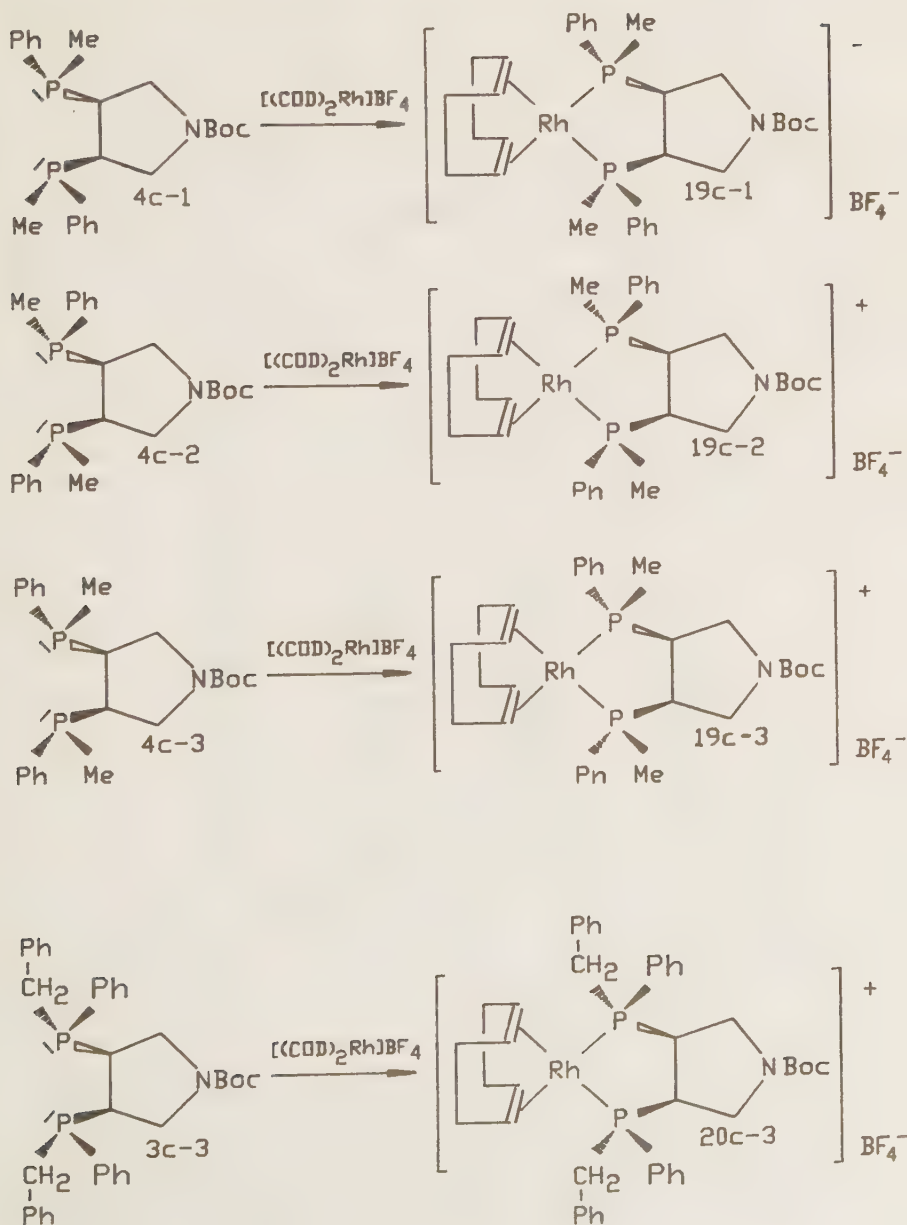
Die einzelnen Isomeren **4c-1,2,3** und **3c-3** (vgl. Schema 7) lassen sich mit [(COD)₂Rh]BF₄ zu den kationischen Rhodiumkomplexen **19c-1,2,3** und **20c-3** umsetzen. Sie sind in

Schema 17 dargestellt. Dabei ist auf eine genaue Einhaltung der Stöchiometrie zu achten. Jeder Überschuß an $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ führt zur Bildung von metallischem Rhodium und einer Rh(III)-Species. Letztere ist im $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum an einem zweiten Liniensatz mit kleinerer Rhodium-P-Kopplungskonstante zu erkennen. Die Rh(III)-Verbindung zersetzt sich über Nacht in Methanol. Sie verhält sich bei der katalytischen Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure inert.

Dies läßt sich durch Gegenüberstellung der Hydriereigenschaften beweisen. Einmal wurde ein Gemisch der Rh(I)- und Rh(III)-Verbindung untersucht. Dessen Ergebnis wurde mit der Hydrierung des in situ bereiteten, reinen **19c-1** verglichen. Die Verunreinigung durch Rhodium(III) verursacht nur eine, ihrem Anteil an der Gesamtkatalysatormenge entsprechende Verlangsamung der Hydrierung. Sie hat keinen Einfluß auf die Selektivität der katalytischen Reaktion. Die Gesamtgeschwindigkeit ist direkt dem Verhältnis von Rhodium(I)/Rhodium(III) ¹⁰⁸⁾ proportional.

Die Rhodium-Komplexe werden bei ihrer Herstellung in der Kälte aus Methanol mit Diethylether gefällt. Sie zeigen, ähnlich den Rhodium-Komplexen der Verbindung **1b**, eine mehr oder minder große Tendenz, zu wenig COD zu enthalten. In manchen Fällen ist wenig Chlorid, Diethylether oder Methanol in den Komplexen enthalten. Bei längerem Lagern unter Argon tritt immer wieder ein merklicher Geruch nach COD auf. Über Phenylgruppen gebundene Dimere wären eine mögliche Erklärung für die Neigung COD abzuspalten. Solche dimeren Komplexe entstehen auch durch Abhydrieren von COD in CH_2Cl_2 oder Methanol ¹⁰⁹⁾.

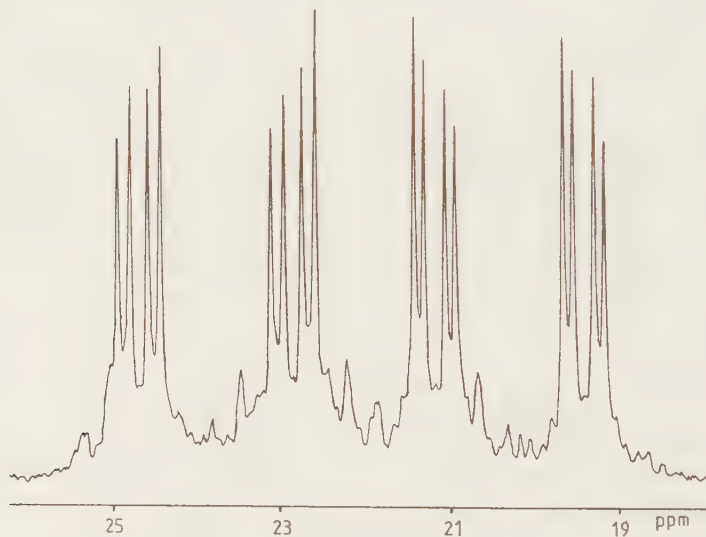
Schema 17, Rhodiumkomplexe der Liganden 4c-1,2,3



2.5.1. NMR-spektroskopische Untersuchung des Rhodiumkomplexes 19c-3

Durch die Kopplung des Rhodiums mit den anisochronen Phosphoratomen entsteht ein 16-liniges, hochsymmetrisches $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (vgl. Bild 7). Es ist als Überlagerung zweier ABX-Spinsysteme zu beschreiben. Jedes davon charakterisiert ein Rotamer. Die Aufspaltung der Phosphorsignale durch den auf der NMR-Zeitskala rotationsgehinderten Boc-Rest wurde schon für den Komplex 6c-3 (vgl. Kap. 2.4.) beschrieben.

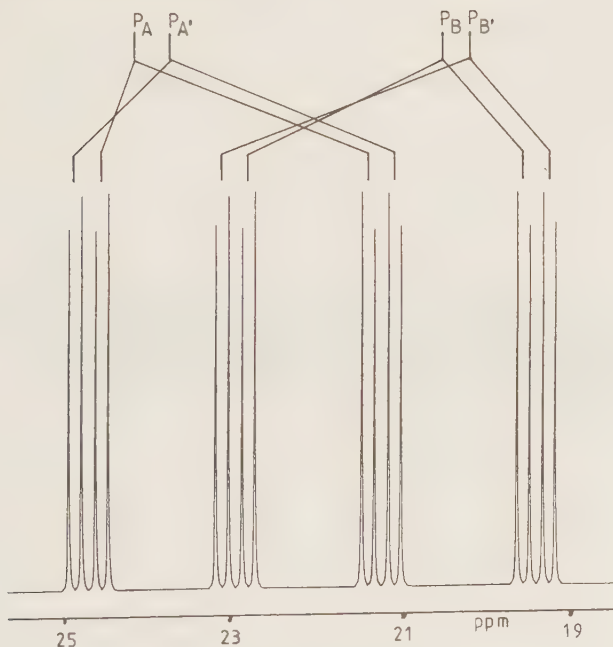
Bild 7, NMR-Spektrum der Verbindung 19c-3



Das Spektrum wurde als AA',BB',XX'-Spektrum simuliert (110). Auf eine Analyse der Rhodiumkomponente wurde verzichtet. Bild 8 zeigt das simulierte Spektrum mit eingezeichnetem

Kopplungsbaum. In der Tabelle darunter sind die Parameter des Spektrums angegeben.

Bild 8, Kopplungen im System 19c-3



$$P_A = 24.07 \text{ ppm}; P_{A'} = 23.75 \text{ ppm}$$

$$P_B = 20.48 \text{ ppm}; P_{B'} = 20.17 \text{ ppm}$$

$$J_{AB} = 12.42 \text{ Hz}; J_{A'B'} = 12.49 \text{ Hz}$$

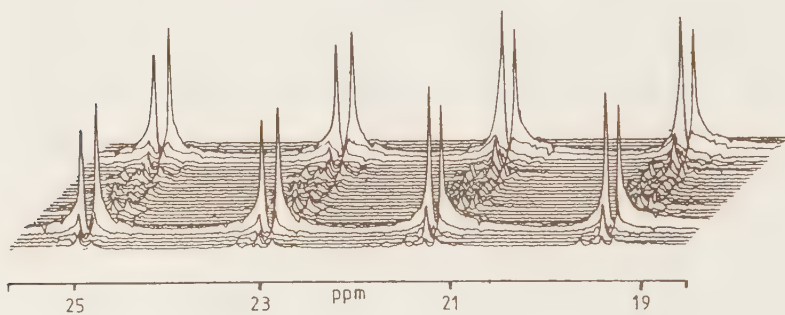
$$J_{A'R_h} = 153.85 \text{ Hz}; J_{A'R_h'} = 153.39 \text{ Hz}$$

$$J_{B'R_h} = 143.39 \text{ Hz}; J_{B'R_h'} = 143.79 \text{ Hz}$$

Für die Zuordnung der Kopplungen zu den vier magnetisch verschiedenen Phosphoratomen ($P_A, P_{A'}, P_B, P_{B'}$) existieren mehrere gleichwertige Möglichkeiten. Ein homonuklear korreliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (COSY) ermöglichte die eindeutige Zuordnung, wie sie in Bild 8 eingezeichnet ist.

Bild 9 zeigt das 2D-homonuklear-J-aufgelöste- ${}^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **19c-3**. Es sind nur die Phosphorsignale der zwei C_1 -symmetrischen ABX-Systeme zu erkennen. Das aus der Trennung erhaltene Phosphan ist spektroskopisch isomerenreine.

Bild 9, 2D- ${}^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **19c-3**



2.6. Lewisäure-assistierte Additionen an die P-H-Bindung

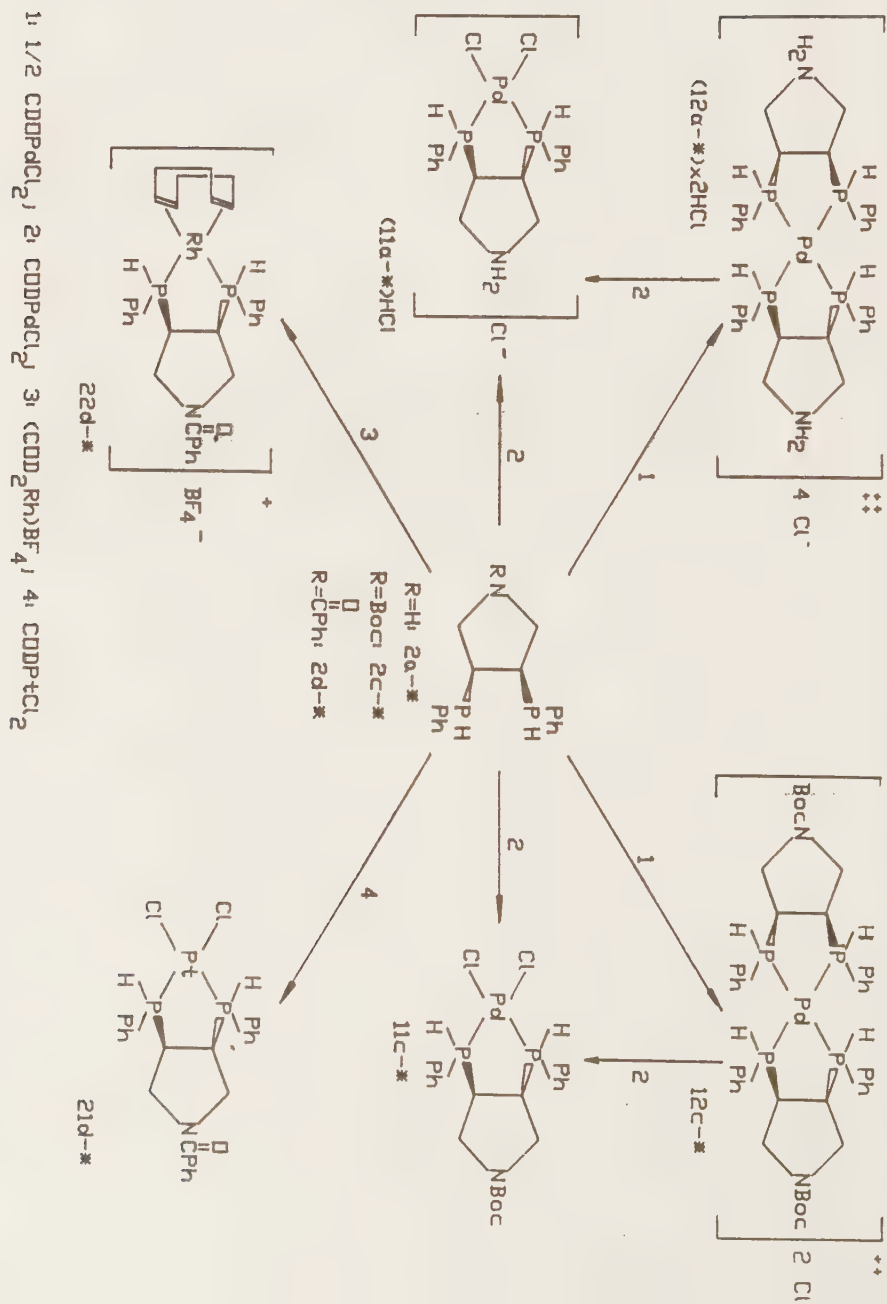
2.6.1. Die Komplexe der Verbindung 2

Die Komplexe werden aus dem Ligand und CODPdCl_2 dargestellt. Die Umsetzung von $2a \cdot \text{HCl}$ erfolgt in Methanol. Darin sind die Hydrochloride sehr gut löslich. Im übrigen wird CH_2Cl_2 als Reaktionsmedium verwendet. Je nach gewählter Stöchiometrie sind so die neutralen Komplexe 11 und 21, sowie die kationischen 12 und 22 zugänglich. Die neutralen Verbindungen 11 erhält man auch durch Reaktion der kationischen mit CODPdCl_2 .

In allen sechs Komplexen liegt die scharfe P-Aryl-Schwingung bei $1430 - 1440 \text{ cm}^{-1}$. Die P-H-Streckschwingung im IR-Spektrum des freien Liganden erscheint bei 2270 cm^{-1} . In den neutralen Komplexen 11, 21 und 22 ist die Bande nicht mehr zu sehen. Wahrscheinlich tauschen die Protonen der Verbindungen 19 und 20 über ein Gleichgewicht mit HCl in Lösung schnell aus ¹¹¹). Durch diesen Austausch liegen viele verschiedene Species nebeneinander vor. Die Energie der P-H-Absorption verteilt sich so auf einen großen Bereich. Die Intensitäten der Banden verschwinden im Rauschen. Aus demselben Grund erhält man auch für die neutralen Verbindungen keine $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (auch nicht bei Temperaturen bis -80°C). Der H/D-Austausch dieser Komplexe ist in CD_3OD nach Minuten vollständig ¹¹²).

Die P-H-Schwingung der kationischen Komplexe 12 absorbiert nur wenig intensiv. Die Bande ist breit und liegt bei 2240 cm^{-1} . Die $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen erst nach langem Pulsen zwei sehr breite "Resonanzberge".

Schema 18, Komplexe der Verbindung 2

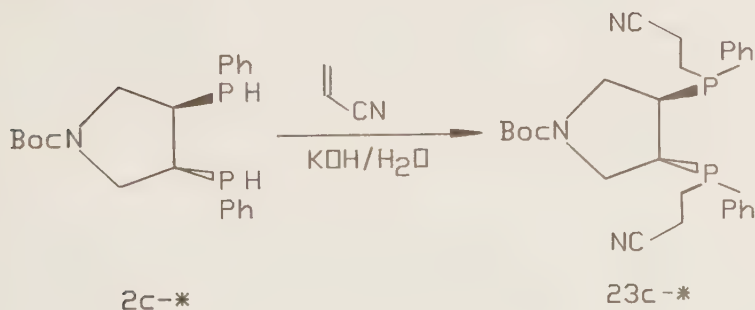


2.6.2. Umsetzungen mit Michaelssystemen

Die Addition von Verbindungen des Typs R_2PH an aktivierte Olefine ist bekannt. Sie verläuft unter Säure- oder Basenkatalyse. Am besten verwendet man AIBN als Radikalstarter. Ausbeuten um 80% sind typisch ¹¹³⁾.

Die Reaktion der Verbindung **2a-*** mit Acrylnitril und KOH oder K_2CO_3 als Base ergibt die gewünschte Additionsverbindung **23a-*** nur zu 30 -40%. Das Hauptprodukt ist ein Gemisch verschiedener Phosphorderivate, die nicht identifiziert werden konnten.

Schema 19, Addition von Acrylnitril an **2a-***.

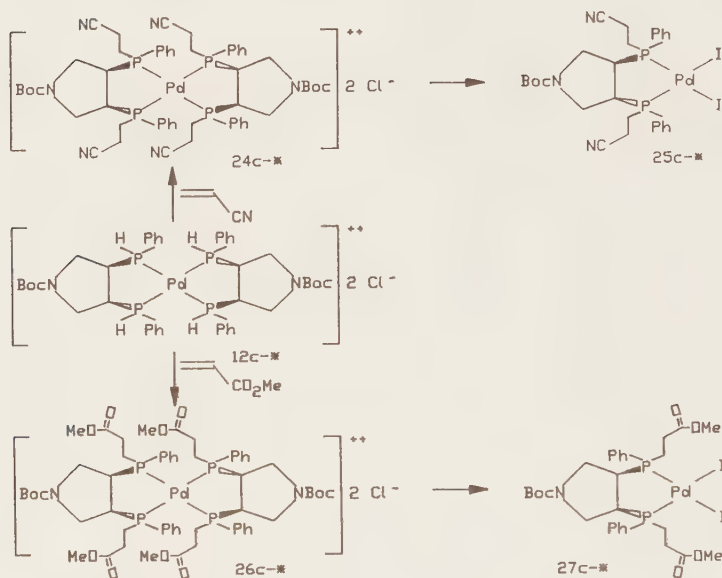


Der kationische Palladiumkomplex $[(2c-^*)_2Pd]Cl_2$ (**12c-***) (vgl. Schema 18) reagiert ohne Zusätze mit acceptorsubstituierten Doppelbindungen. Dabei addiert sich jede P-H-Bindung an ein Michaelsystem. Die Reaktion verläuft über Nacht quantitativ. Die orangefarbene Reaktionslösung verfärbt sich dabei leuchtend hellgelb.

Die neutralen Komplexe **11a** und **11c** zeigen diese Reaktion nicht. Sie erfolgt auch nicht nach Zusatz von Säure oder Base.

Als Michaelssysteme wurden Acrylsäuremethylester und Acrylnitril verwendet ¹¹⁴⁾. Schema 20 zeigt die Reaktionen.

Schema 20, Reaktion des Komplexes **12c-*** mit Michael-systemen.



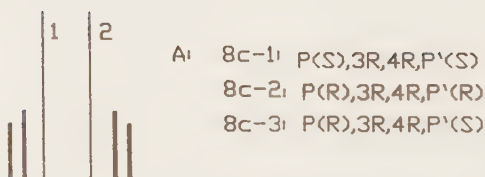
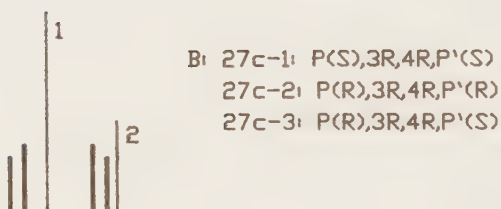
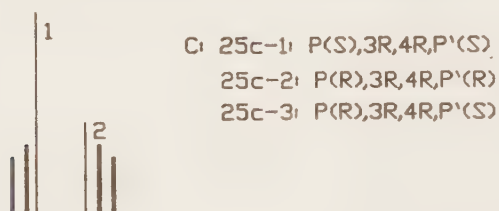
Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der kationischen Verbindungen **24c-*** und **26c-*** sind sehr kompliziert. Sie gleichen denen der Verbindungen $[(4c-*)\text{Pd}]\text{I}_2$ (**10c-***) aus Schema 12 (vgl. 2.4). Durch Überführung der kationischen in die neutralen Iodo-Komplexe (**25c-*** und **27c-***) lassen sich die Spektren stark vereinfachen. Sie sind nun vom Typ der Komplexe **8c-*** (vgl. 2.4.). Auch hier liegt jeweils ein vierliniges AB-Spinsystem neben zwei A₂-Systemen vor. Das Auftreten dieser Spinsysteme ist charakteristisch für die Bildung aller drei möglichen Diastereomeren.

Von einem abgetrennten, reinen Isomer der P-(2-Cyanoethyl)-Verbindung (**25c-1**) konnte durch Röntgenbeugung die Kristallstruktur bestimmt werden. Sie wird im Kapitel 2.7. näher besprochen. Damit ist wieder die Identifikation der

absoluten Phosphorkonfigurationen anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren möglich. Die Analogie zu den Verbindungen **8c**-* ist, wie erwartet, vollständig. In Bild 10 sind die Spektren einander gegenübergestellt ¹¹⁵). Die Signale der AB-Systeme sind fett gezeichnet. Die Peaks der C_2 -symmetrischen Isomere wurden durch Ziffern gekennzeichnet.

8c-1 und **25c**-1 besitzen die gleiche Konfiguration und ähnliche Phosphorverschiebungen. Dasselbe gilt für **8c**-2 und **25c**-2. Die Isomeren **27c**-* unterscheiden sich nur durch die Estergruppen von **25c**-. Aufgrund der Analogie der chemischen Verschiebungen lassen sich die absoluten Konfigurationen der P-(2-Carboxyethyl)-Verbindungen **27c**-* erschließen: Das hochfeldverschobene Signal 2 der Gruppe B in Bild 10 stammt von **27c**-2 ab. **27c**-1 ist dann dem tieffeldverschobenen Peak 1 zuzuordnen.

Bild 10. Spektrenvergleich dreier P-Alkyl-Derivate.



→ hohes Feld

Die Verteilung der Diastereomeren ist nicht statistisch. Dies gilt für beide Acrylderivate. Wie bei der Alkylierung des Komplexes 12c-* mit Base und Methyljodid überwiegt die Bildung von 25c-1 bzw. 27c-1. Innerhalb der C_2 -symmetrischen Diastereomeren sind diejenigen mit den axialen Phenylgruppen bevorzugt. Die Gesamtproduktverteilung entspricht einem Verhältnis von: $29c-1/2/3 \approx 31c-1/2/3 \approx 4/1/5$. Auch hier ist die äquatoriale Ausrichtung der Phenylgruppen während der Ausbildung der Stereozentren ungünstig (vgl. 2.3.2.2.).

2.6.3. Trennung der 2-Cyanoethyl-Verbindungen 25c-*

Die Verbindungen 25c-* und 27c-* lassen sich durch Chromatographie und anschließendes Umkristallisieren auf-trennen. Die Chromatographie liefert jeweils reines 25c-3 bzw. 27c-3. Sie verläuft analog der Trennung von 8c-* (vgl. 2.5.).

Das Gemisch der Acrylnitrilderivate 27c-1,2 kristallisiert nicht mehr in Form von Mischkristallen. 27c-1 fällt isomeren- und analysenrein als CH_2Cl_2 -Solvat aus. Es bildet in CH_2Cl_2 hellgelbe, nadelförmige Kristalle. Von diesen konnte, wie oben erwähnt, die Kristallstruktur bestimmt werden. Die Kristalle verwittern bei Raumtemperatur durch CH_2Cl_2 -Verlust schnell. Die Röntgenbeugung mußte bei -80°C durchgeführt werden.

29c-2 fällt ebenfalls als isoliertes Isomer aus. Seine roten Kristalle besitzen einen würfelförmigen Habitus. Beide Kristallformen liegen getrennt voneinander vor. Sie können per Hand verlesen werden. Wie Vorversuche gezeigt haben, lassen sich die Verbindungen ebenso durch ihre unterschiedlichen Löslichkeiten in Ethanol trennen. 27c-1 ist in Ethanol mindestens fünfmal so gut löslich wie 27c-2. Bei dieser Trennung ist auf den Ausschluß von CH_2Cl_2 zu achten.

Die Liganden werden ebenso leicht mit KCN vom Metall getrennt, wie dies für 8c-1,2,3 beschrieben wurde.

Durch die Addition von Michaelsystemen an die aktivierte P-H-Bindung stehen eine Reihe neuer Liganden mit vier Stereozentren zur Verfügung. Die Einführung funktioneller Gruppen, wie Nitril- und Estergruppen, macht sie zum Edukt für weitere Synthesen.

Gelingt z.B. die Hydrierung der Nitrilgruppen zu den Aminen, steht der Weg zur Templatsynthese von chiralen Makrocyclen offen.

Bei der Grignard-Cross-Coupling-Reaktion ¹¹⁶⁾ scheinen stickstoffhaltige Gruppen nahe des Metallatoms hilfreich zu sein ^{117/118)}. Liganden des Typs 23 (Schema 19) könnten interessante Eigenschaften im Hinblick auf diesen Reaktionstyp besitzen.

2.6.4. Umsetzungen mit Epoxiden

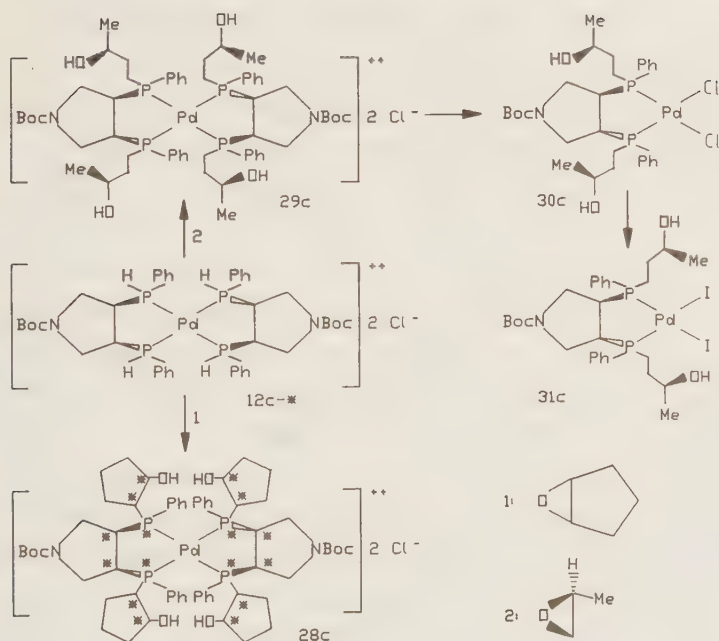
An den katalytisch aktiven Rhodiumkomplexen 19c-1,2 läßt sich gezielt die Funktion entweder der axialen oder der äquatorialen Phenylgruppen studieren. Der steuernde Einfluß dieser Phenylgruppen könnte durch die Nachbarschaft weiterer stereogener Zentren unterstützt ^{119/120)} werden.

Solche Stereozentren lassen sich durch die Umsetzung der Komplexe 12c-* mit Epoxiden in die Liganden einführen. Oxirane addieren sich unter Ringöffnung an die P-H-Bindung. Im Schema 21 sind die durchgeführten Reaktionen zusammengefaßt.

Im Gegensatz zu den Michaelssystemen reagieren Epoxide auch mit den Neutralkomplexen 11c-*. Wahrscheinlich werden die Komplexe zuerst von den Oxiranen deprotoniert. Die Phosphidokomplexe greifen die Epoxide dann nucleophil an.

Die IR-Spektren der Produkte zeigen wieder die breite, starke Bande bei 1385 cm⁻¹. Die P-H-Bande bei 2240 cm⁻¹ ist vollständig verschwunden. Dieser Befund ist typisch für den quantitativen Austausch der P-H- gegen die P-Alkyl-Bindung (vgl. 2.4.).

Schema 21, Addition von Epoxiden an 12c-*



Aus der Reaktion von 12c-* mit Cyclopentenoxid erhält man die isomeren Komplexe 28c. Sie besitzen 16 Stereozentren, wobei 12 während der Alkylierung der Phosphoratome gebildet werden.

Verwendet man (S)-Propenoxid, entstehen die Verbindungen 29c. Diese lassen sich durch Reaktion mit CODPdCl₂ (und NaI) in die neutralen Chloro- und Iodo-Komplexe 30c und 31c überführen. Der Austausch der Halogenide verläuft langsam. Zur vollständigen Umsetzung muß über Nacht mit NaI gerührt werden. Auf der Silicagelsäule sind die Iodo- von den

Chloro-Komplexen trennbar. Erstere sind mit CH_2Cl_2 lauffähig. Letztere können erst mit Methanol ausgewaschen werden.

Eine Aussage über das Verhältnis der gebildeten Diastereomere ist nicht möglich. Keine der in Schema 21 aufgeführten Komplexe war durch $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Dies erklärt sich bei den Verbindungen 28c und 29c aus der großen Zahl möglicher Isomere. Jedoch lieferten auch die Verbindungen 30c und 31c keine Spektren. Wahrscheinlich komplexieren die Hydroxylgruppen der Komplexe an das Palladium. Dies führt zur Ausbildung intramolekularer Chelatringe mit sehr aciden Hydroxylprotonen. Deren fluktuierendes Verhalten verhindert die Beobachtung der Verbindungen im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment.

Additionen von Epoxiden verlaufen unter sauren oder basischen Bedingungen mit gleich hoher Regioselektivität. Ein Angriff nach dem $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus findet fast immer am weniger gehinderten C-Atom des Epoxids statt (121/122/123). Darum ist zu erwarten, daß 30c und 31c in nur jeweils drei diastereomeren Formen existieren.

Es ist auch nicht möglich die Liganden mit KCN vom Komplex abzuspalten. Durch das basische Cyanid wird HCl oder HI aus den Gleichgewichten entzogen. Aus der Lösung entwickelt sich Blausäure. Die entstehenden Neutralkomplexe mit koordinierten Sauerstoffanionen verhalten sich gegenüber Cyanid inert.

2.7. Diskussion der Kristallstrukturen

Von **8c-1**, **25c-1** (vgl. Schema 12 und 20) und von [(3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-1,5-cyclooctadien-rhodium(I)tetrafluoroborat (**32b**) wurde die Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt. Die Struktur von **1a** wurde bereits diskutiert ¹²⁴). Wie vermutet liegen **8c-1** (Bild 11), **25c-1** (Bild 13) und **32b** (Bild 15) als Chelatkomplexe vor. Die gefundenen Bindungsabstände sind in den Tabellen 1, 3 und 5 zusammengefaßt. Die Bindungswinkel sind in den Tabellen 2, 4 und 6 aufgeführt.

Der P-C-C-P-Diederwinkel beträgt in **1a** 160(1)°. In den Komplexen ist dieser Winkel jeweils stark deformiert (**8c-1**: 54(1)°, **25c-1**: 54,6(0.5)°, **32b**: 56(1)°). Er ist unabhängig von der Substitution der P-Atome und des koordinierten Metalls. Im freien Liganden beträgt der Abstand der P-Atome 448 pm. Durch die Änderung des Diederwinkels verkürzt er sich auf 316 pm, 317 pm und 310 pm in den Komplexen. Die Deformation des Ligandengerüsts führt durch hohe Winkelspannungen zu einer sehr starren Komplexgeometrie. Dies ist der Grund für die ausgeprägte axial-äquatorial-Anordnung der Phenyl- bzw. Alkylgruppen, wie sie in den Bildern 12, 14 und 16 deutlich zu sehen ist.

Bild 11, Molekülstruktur von **8c-1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden weggelassen.

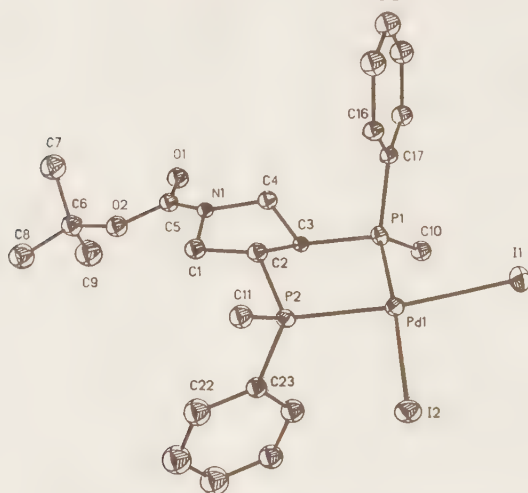
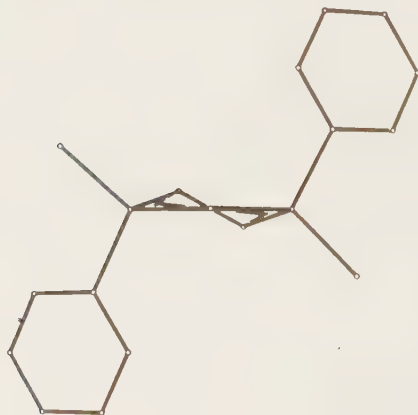


Bild 12, schematische Ansicht einer Projektion von **8c-1** entlang der C_2 -Achse. Die Iodatome und der Boc-Rest wurden weggelassen.



Tab. 1, Bindungslängen (pm) von 8c-1

Pd(1)-I(1)	264.9(2)	Pd(1)-I(2)	265.6(2)
Pd(1)-P(1)	226.5(6)	Pd(1)-P(2)	227.9(5)
P(1)-C(3)	182.2(15)	P(1)-C(10)	180.4(19)
P(1)-C(17)	182.4(12)	P(2)-C(2)	181.9(21)
P(2)-C(11)	183.9(19)	P(2)-C(23)	183.7(13)
C(1)-C(2)	152.1(25)	C(1)-N(1)	146.5(25)
C(2)-C(3)	153.0(24)	C(3)-C(4)	148.7(26)
C(4)-N(1)	146.5(20)	N(1)-C(5)	131.9(27)
C(5)-O(1)	118.4(30)	C(5)-O(2)	137.4(23)
O(2)-C(6)	145.5(26)	C(6)-C(7)	151.2(34)
C(6)-C(8)	155.5(31)	C(6)-C(9)	147.7(34)

Tabelle 2, Bindungswinkel (°) von 8c-1

I(1)-Pd(1)-I(2)	94.6(1)	I(1)-Pd(1)-P(1)	88.6(1)
I(2)-Pd(1)-P(1)	173.2(1)	I(1)-Pd(1)-P(2)	173.4(1)
I(2)-Pd(1)-P(2)	89.2(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)	88.2(2)
Pd(1)-P(1)-C(3)	104.5(6)	Pd(1)-P(1)-C(10)	115.0(7)
C(3)-P(1)-C(10)	105.4(8)	Pd(1)-P(1)-C(17)	116.9(5)
C(3)-P(1)-C(17)	105.3(7)	C(10)-P(1)-C(17)	108.5(7)
Pd(1)-P(2)-C(2)	104.7(5)	Pd(1)-P(2)-C(11)	116.9(6)
C(2)-P(2)-C(11)	106.5(9)	Pd(1)-P(2)-C(23)	115.7(4)
C(2)-P(2)-C(23)	105.1(7)	C(11)-P(2)-C(23)	106.9(7)
C(2)-C(1)-N(1)	103.8(13)	P(2)-C(2)-C(1)	123.8(13)
P(2)-C(2)-C(3)	108.9(12)	C(1)-C(2)-C(3)	104.0(15)
P(1)-C(3)-C(2)	110.3(12)	P(1)-C(3)-C(4)	124.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)	101.1(13)	C(3)-C(4)-N(1)	106.8(14)
C(1)-N(1)-C(4)	109.3(14)	C(1)-N(1)-C(5)	125.0(14)
C(4)-N(1)-C(5)	122.1(16)	N(1)-C(5)-O(1)	126.6(17)
N(1)-C(5)-O(2)	108.9(19)	O(1)-C(5)-O(2)	124.5(19)
C(5)-O(2)-C(6)	121.3(17)	O(2)-C(6)-C(7)	112.5(16)
O(2)-C(6)-C(8)	101.5(18)	C(7)-C(6)-C(8)	109.1(18)
O(2)-C(6)-C(9)	111.6(17)	C(7)-C(6)-C(9)	108.9(21)
C(8)-C(6)-C(9)	113.1(18)	P(1)-C(17)-C(12)	120.3(4)
P(1)-C(17)-C(16)	119.2(4)	P(2)-C(23)-C(18)	119.4(4)
P(2)-C(23)-C(22)	120.5(4)		

Tab. 3, Bindungslängen (pm) von 25c-1

Pd(1)-I(1)	263.9(2)	Pd(1)-I(2)	263.7(2)
Pd(1)-P(1)	227.3(2)	Pd(1)-P(2)	225.8(2)
P(1)-C(21)	181.7(6)	P(1)-C(10)	183.1(8)
P(1)-C(2)	184.1(7)	C(10)-C(11)	154.4(12)
C(11)-C(12)	147.3(13)	C(12)-N(2)	117.3(15)
P(2)-C(27)	181.2(5)	P(2)-C(13)	183.5(8)
P(2)-C(3)	183.2(8)	C(13)-C(14)	151.7(11)
C(14)-C(15)	144.9(12)	C(15)-N(3)	113.9(12)
C(1)-C(2)	155.4(11)	C(1)-N(1)	146.4(10)
C(2)-C(3)	152.5(10)	C(3)-C(4)	152.9(10)
C(4)-N(1)	147.2(10)	N(1)-C(5)	137.1(10)
C(5)-O(2)	122.8(10)	C(5)-O(1)	132.2(10)
O(1)-C(6)	145.4(11)	C(6)-C(7)	149.8(15)
C(6)-C(8)	151.8(13)	C(6)-C(9)	151.5(15)
Cl(1)-C(28)	174.5(11)	Cl(2)-C(28)	180.5(14)

Tabelle 4, Bindungswinkel (°) von 12c-1

I(1)-Pd(1)-I(2)	95.0(1)	I(1)-Pd(1)-P(1)	174.1(1)
I(2)-Pd(1)-P(1)	90.7(1)	I(1)-Pd(1)-P(2)	86.4(1)
I(2)-Pd(1)-P(2)	178.6(1)	P(1)-Pd(1)-P(2)	87.9(1)
Pd(1)-P(1)-C(21)	112.0(2)	Pd(1)-P(1)-C(10)	119.4(3)
C(21)-P(1)-C(10)	104.6(3)	Pd(1)-P(1)-C(2)	104.4(2)
C(21)-P(1)-C(2)	108.3(3)	C(10)-P(1)-C(2)	107.9(3)
P(1)-C(21)-C(16)	118.0(2)	P(1)-C(21)-C(20)	122.0(2)
P(1)-C(10)-C(11)	115.2(6)	C(10)-C(11)-C(12)	113.3(8)
C(11)-C(12)-N(2)	176.5(13)	Pd(1)-P(2)-C(27)	113.3(2)
Pd(1)-P(2)-C(13)	117.8(2)	C(27)-P(2)-C(13)	108.2(3)
Pd(1)-P(2)-C(3)	105.5(3)	C(27)-P(2)-C(3)	106.6(3)
C(13)-P(2)-C(3)	104.5(4)	P(2)-C(27)-C(22)	117.4(2)
P(2)-C(27)-C(26)	122.5(2)	P(2)-C(13)-C(14)	109.7(6)
C(13)-C(14)-C(15)	114.7(7)	C(14)-C(15)-N(3)	178.1(9)
C(2)-C(1)-N(1)	100.9(6)	P(1)-C(2)-C(1)	123.1(5)
P(1)-C(2)-C(3)	107.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	101.4(6)
P(2)-C(3)-C(2)	109.9(5)	P(2)-C(3)-C(4)	121.3(6)
C(2)-C(3)-C(4)	104.3(6)	C(3)-C(4)-N(1)	100.4(6)
C(1)-N(1)-C(4)	114.7(6)	C(1)-N(1)-C(5)	120.6(7)
C(4)-N(1)-C(5)	123.1(7)	N(1)-C(5)-O(2)	122.1(7)
N(1)-C(5)-O(1)	111.2(7)	O(2)-C(5)-O(1)	126.7(7)
C(5)-O(1)-C(6)	121.8(7)	O(1)-C(6)-C(7)	102.3(8)
O(1)-C(6)-C(8)	111.2(8)	C(7)-C(6)-C(8)	110.0(8)
O(1)-C(6)-C(9)	110.2(7)	C(7)-C(6)-C(9)	109.6(9)
C(8)-C(6)-C(9)	113.0(9)	Cl(1)-C(28)-Cl(2)	109.9(6)

Bild 15, Molekülstruktur von **32b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die H-Atome wurden weggelassen.

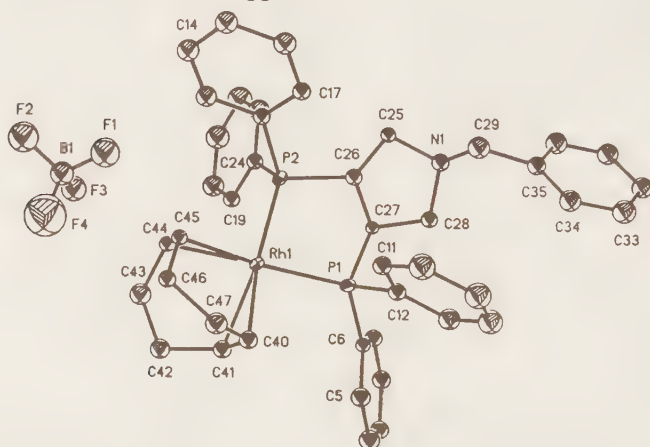
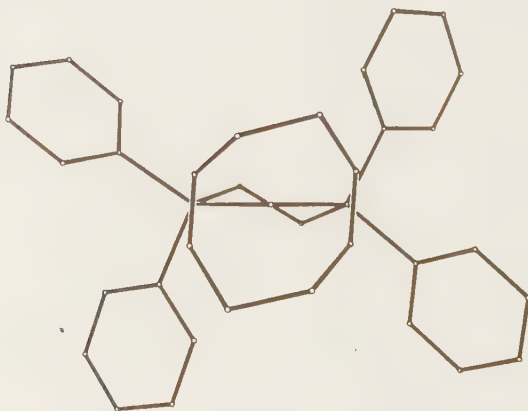


Bild 16, schematische Ansicht einer Projektion von **32b** entlang der C_2 -Achse. Das Anion, C25, C28, N1, alle H-Atome und der Benzylrest wurden weggelassen.



Tab. 5, Bindungslängen (pm) von 32b

Pd(1)-I(1)	264.9(2)	Pd(1)-I(2)	265.6(2)
Pd(1)-P(1)	226.5(6)	Pd(1)-P(2)	227.9(5)
P(1)-C(3)	182.2(15)	P(1)-C(10)	180.4(19)
P(1)-C(17)	182.4(12)	P(2)-C(2)	181.9(21)
P(2)-C(11)	183.9(19)	P(2)-C(23)	183.7(13)
C(1)-C(2)	152.1(25)	C(1)-N(1)	146.5(25)
C(2)-C(3)	153.0(24)	C(3)-C(4)	148.7(26)
C(4)-N(1)	146.5(20)	N(1)-C(5)	131.9(27)
C(5)-O(1)	118.4(30)	C(5)-O(2)	137.4(23)
O(2)-C(6)	145.5(26)	C(6)-C(7)	151.2(34)
C(6)-C(8)	155.5(31)	C(6)-C(9)	147.7(34)

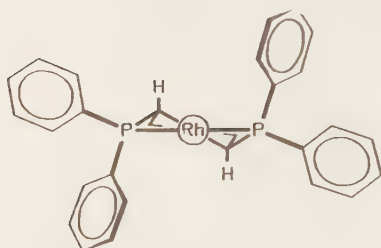
Tabelle 6, Bindungswinkel (°) von 32b

I(1)-Pd(1)-I(2)	94.6(1)	I(1)-Pd(1)-P(1)	88.6(1)
I(2)-Pd(1)-P(1)	173.2(1)	I(1)-Pd(1)-P(2)	173.4(1)
I(2)-Pd(1)-P(2)	89.2(2)	P(1)-Pd(1)-P(2)	88.2(2)
Pd(1)-P(1)-C(3)	104.5(6)	Pd(1)-P(1)-C(10)	115.0(7)
C(3)-P(1)-C(10)	105.4(8)	Pd(1)-P(1)-C(17)	116.9(5)
C(3)-P(1)-C(17)	105.3(7)	C(10)-P(1)-C(17)	108.5(7)
Pd(1)-P(2)-C(2)	104.7(5)	Pd(1)-P(2)-C(11)	116.9(6)
C(2)-P(2)-C(11)	106.5(9)	Pd(1)-P(2)-C(23)	115.7(4)
C(2)-P(2)-C(23)	105.1(7)	C(11)-P(2)-C(23)	106.9(7)
C(2)-C(1)-N(1)	103.8(13)	P(2)-C(2)-C(1)	123.8(13)
P(2)-C(2)-C(3)	108.9(12)	C(1)-C(2)-C(3)	104.0(15)
P(1)-C(3)-C(2)	110.3(12)	P(1)-C(3)-C(4)	124.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)	101.1(13)	C(3)-C(4)-N(1)	106.8(14)
C(1)-N(1)-C(4)	109.3(14)	C(1)-N(1)-C(5)	125.0(14)
C(4)-N(1)-C(5)	122.1(16)	N(1)-C(5)-O(1)	126.6(17)
N(1)-C(5)-O(2)	108.9(19)	O(1)-C(5)-O(2)	124.5(19)
C(5)-O(2)-C(6)	121.3(17)	O(2)-C(6)-C(7)	112.5(16)
O(2)-C(6)-C(8)	101.5(18)	C(7)-C(6)-C(8)	109.1(18)
O(2)-C(6)-C(9)	111.6(17)	C(7)-C(6)-C(9)	108.9(21)
C(8)-C(6)-C(9)	113.1(18)	P(1)-C(17)-C(12)	120.3(4)
P(1)-C(17)-C(16)	119.2(4)	P(2)-C(23)-C(18)	119.4(4)
P(2)-C(23)-C(22)	120.5(4)		

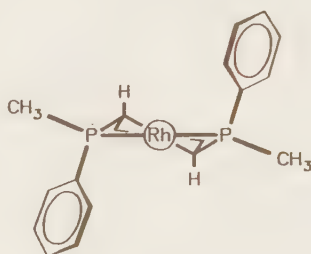
In Bild 17 wird **32b** mit den Isomeren **19c-1,2,3** verglichen. Die axialen Phenylgruppen sind "edge-", die äquatorialen "face-exposed". Diese Eigenschaft ist für Komplexe von 1,2-Bisphosphanen typisch ¹²⁵).

Bild 17, Frontansicht der Isomeren **19c-1,2,3** und **32b**.

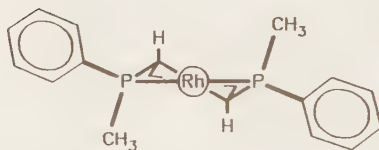
Gezeigt ist der Blick entlang der C_2 -Achse.



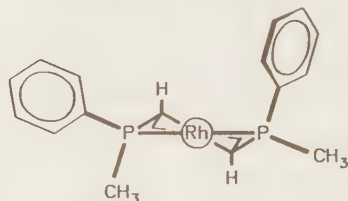
(*3R,4R*)-Isomer — **32b**



(*PS,3R,4R,P'S*)-Isomer-**19c-1**



(*PR,3R,4R,P'R*)-Isomer-**19c-2**



(*PR,3R,4R,P'S*)-Isomer-**19c-3**

Auch die Koordinationsverbindungen von 2-exo-3-endo-Bis-(diphenylphosphino)bicyclo[2.2.1]heptan (Norphos) ¹²⁶) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclopentan (Dpcp) ¹²⁷) besitzen diese Ausrichtung der Phenylgruppen. Bei anderen Komplexen von Bisphosphanen gibt es keine derartige Bevorzugung dieser Stellung ¹²⁸).

Die Rotation der Phenylgruppen um die Phosphor-Kohlenstoffbindung ist behindert. Der Pyrrolidinring mit seinen H-Atomen und der zweite Phosphorsubstituent zwingen die

axiale Phenylgruppe in die edge-Position. Eine 180° -Drehung der Phenylgruppe um die P-C-Achse folgt einem Energieprofil mit drei Minima. Aus sterischen Gründen sollte ¹²⁹⁾, die stabilste Lage des axialen Phenylrings bei einem Torsionswinkel von 24° liegen ¹³⁰⁾. In **8c-1**, das keine äquatoriale Phenylgruppe besitzt, werden $25(1)^\circ$ und $30(1)^\circ$ gefunden. In **32b** betragen die Torsionswinkel $9(1)^\circ$ und $21(1)^\circ$ und in **25c-1** $16(5)^\circ$ und $6(9)^\circ$. Im Kristallgitter wird die C_2 -Symmetrie der Komplexe nur annähernd erreicht.

Die äquatorialen Gruppen haben ihren größten sterischen Einfluß in der planar-quadratischen Umgebung des Metallatoms. In **32b** deformieren die äquatorialen Phenylgruppen das COD. Sie erfahren durch Wechselwirkung mit den Koordinationspartnern in der Ebene eine starke sterische Beanspruchung. Diese zwingt sie in die "face"-Anordnung mit einem Torsionswinkel nahe 90° ($93(1)^\circ$ und $-70(1)^\circ$ in **32b**). Dies gilt auch für die Struktur von [(Chiraphos)-(COD)Rh]⁺ ¹³¹⁾.

In **8c-1** weichen die beiden Iodatome den kleinen äquatorialen Methylgruppen und nicht den großen axialen Phenylgruppen aus. Auch in der Struktur des [Br₂(DPCP)Ni] ¹³²⁾ ist das gleiche Ausweichen der Br-Atome zu erkennen. Im Komplex **25c-1** liegen die Iodatome in der P₁-Rh-P₂-Ebene. Allerdings weicht dieser Komplex am meisten von der C_2 -Symmetrie ab. Die 2-Cyanoethylgruppen sind nicht symmetrisch gepackt (vgl. Bild 14). Er kristallisiert als CH₂Cl₂-Solvat.

2.8. Theoretische Betrachtungen zur katalytischen, enantioselektiven Hydrierung von Dehydroaminosäuren

Rhodium-Bisphosphan-Katalysatoren kommen auf Grund ihrer hohen Stereoselektivitäten ¹³³⁾ und bemerkenswerten Aktivitäten ¹³⁴⁾ den Enzymen nahe. Aus diesem Grund gehören Katalysen dieser Komplexe zu den besterforschtesten Reaktionen ¹³⁵⁾. Die Untersuchungsmethodik beschränkt sich hauptsächlich auf Variation der chiralen Phosphanliganden, Änderung der Substratstruktur, NMR-Studien zur Natur auftreten der Zwischenprodukte und Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur und des Wasserstoffdruckes. Hauptsächlich Halpern ¹³⁶⁾ und Brown ¹³⁷⁾ gelang es, ein weitgehend konsistentes Bild über den Mechanismus der enantioselektiven katalytischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren zu erstellen.

Ausführliche Untersuchungen existieren nur für 1,2-Bisphosphanliganden. Über die genauen Ursachen der Enantioselektion ist die Diskussion noch voll im Gange ¹³⁸⁾. Bisher liegen hier nur Spekulationen vor ¹³⁹⁾.

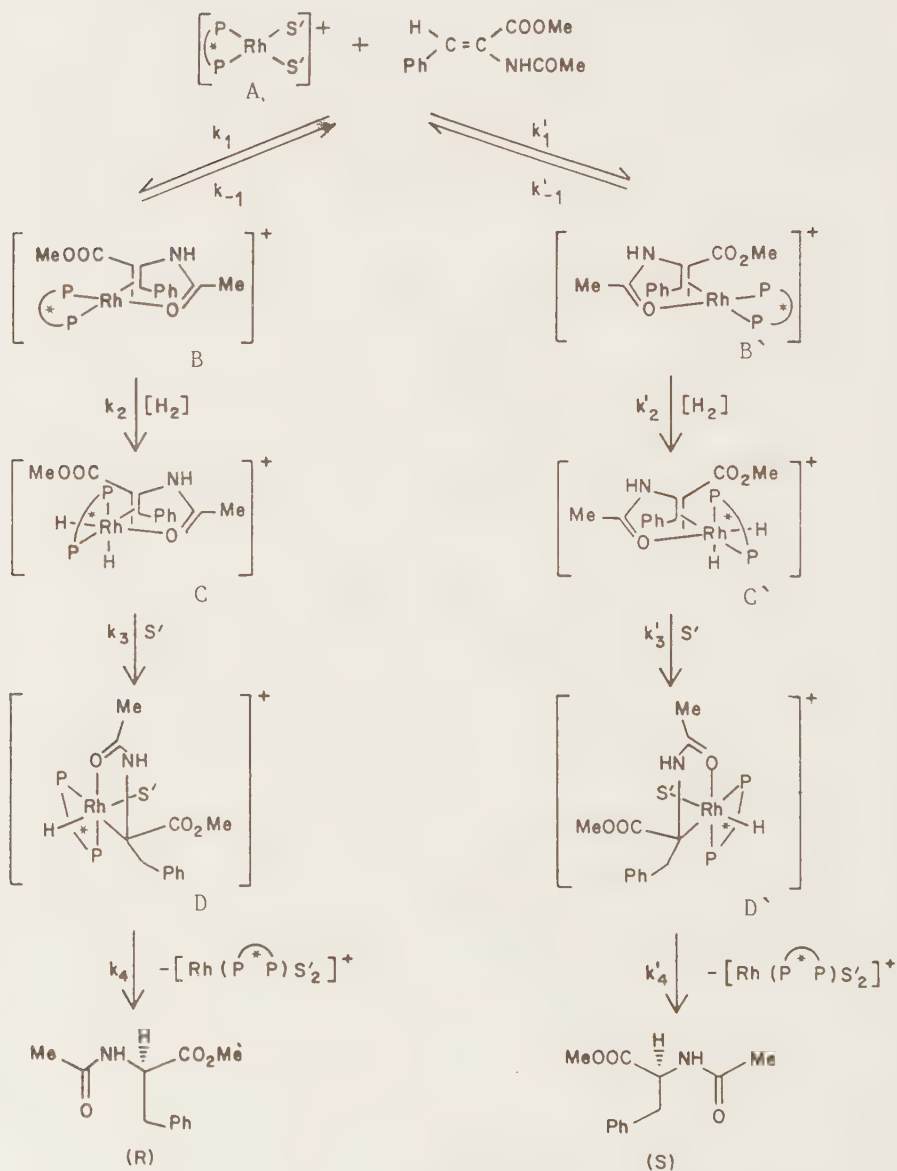
Die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf die Planung anderer Synthesen ist ebenfalls ein Problem. Gleich den Enzymen besitzen die Übergangsmetall-Katalysatoren eine ausgeprägte Substratspezifität ^{140/141)}. Die Struktur - Wirkungsbeziehungen sind für eine allgemeine, exakte Beschreibung des dynamischen Verhaltens viel zu komplex ¹⁴²⁾. Die empirische Entwicklung und Optimierung von Katalysatoren kann durch die bisherigen theoretischen Leitlinien nur maßvoll unterstützt werden.

2.8.1. Diskussion des Mechanismus

Von den Rhodium-Bisphosphankatalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Bisphosphan})\text{RhL}]\text{BF}_4$ (L = COD oder Nor-

bornadien) werden in einer einleitenden Reaktion die Dien-Liganden abhydriert. Schema 22 zeigt die Reaktionsfolge. Der Rhodium(I)komplex sättigt sich durch Koordination zweier Solvensmoleküle (S) ab (als Lösungsmittel dient fast ausschließlich Methanol). Dieser Solvenskomplex ist das eigentlich katalytisch aktive Teilchen (A in Schema 22). Entfernt man das Lösungsmittel auf dieser Stufe, erhält man über Phenylgruppen verbundene Dimere ¹⁴³⁾. Mit Monophosphanliganden ¹⁴⁴⁾ entstehen unter Wasserstoff zuerst die Dihydrid-Komplexe.

Zugesetztes Substrat verdrängt die Solvensmoleküle aus dem Komplex A. Die Bildungskonstante der Komplexe B ist mit etwa 10^4 ziemlich groß. Im Falle chiraler Phosphankomplexe ergibt die Koordination des prochiralen Olefins zwei diastereomere Verbindungen (B und B' in Schema 22). Die Komplexbildung ist reversibel. Der Übergang eines Diastereomers in das andere, erfolgt immer durch Dissoziation der Substratkomplexe B, B'. Ein intramolekularer Übergang zwischen Si- und Re-Koordination des Substrates ist nach Halpern auszuschließen ¹⁴⁶⁾. Mit DiPAMP als Ligand beträgt das Verhältnis der gebildeten Diastereomeren etwa 10 zu 1 ¹⁴⁷⁾. Mit Chiraphos konnte nur ein Diastereomeres mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Verhältnis ist größer als 20 zu 1 ¹⁴⁸⁾. Ein Substratkomplex konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Schema 22. Mechanismus nach Halpern ¹⁴⁵⁾

Früher hielt man dieses Diastereomerenverhältnis für den Grund der hohen Enantioselektivität ¹⁴⁹). Danach paßte das Substrat wie ein "Schlüssel" in das "Schloß", also in den chiralen Katalysatorkomplex. Diese Vorstellung ist jedoch nur gültig, wenn die Koordination des Substrates der erste irreversible Schritt ist. Generell bestimmt der erste irreversible Schritt das Produktverhältnis einer Reaktionssequenz ¹⁵⁰). Nach Halpern ist dieser Schritt die Wasserstoffaddition. Dies gilt für die meisten Bisphosphankomplexe. Die Enantioselektivität wird durch die vielfach höhere Reaktivität des thermodynamisch instabileren Substratkomplexes gegenüber Wasserstoff festgelegt ¹⁵¹).

Bei der Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure(estern) sind für Geschwindigkeit und Enantioselektivität drei Fälle zu unterscheiden:

1. Für genügend kleinen Wasserstoffdruck ist die Bildungsgeschwindigkeit der Substratkomplexe B und B' viel höher als die Aktivierungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Diese Bildung ist reversibel. Das Gleichgewicht der beiden diastereomeren Substratkomplexe B und B' kann sich einstellen. Die Wasserstoffaddition ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das Verhältnis der enantiomeren Produkte ist durch Gleichung 1 gegeben (vgl. Schema 22). Für die Bildung des Substratkomplexes müssen Hin- und Rückreaktion betrachtet werden ¹⁵²). Die Wasserstoffaktivierung (k_2) ist irreversibel. Es ist nur die Geschwindigkeit der oxidativen Addition zu berücksichtigen.

$$1 \quad [S\text{-Produkt}]/[R\text{-Produkt}] = (k_2 k_1 k'_{-1}) / (k_2' k_{-1} k'_1)$$

2. Im Grenzfall unendlich hohen Wasserstoffdrucks wird die H₂-Addition (k_2, k_2') viel schneller als die Bildung der

Substratkomplexe (k_1, k_1'). Jeder Substratkomplex wird durch die Reaktion mit Wasserstoff abgefangen, sobald er entstanden ist. In diesem Grenzfall ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffaddition und die Enantioselektivität unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck. Geschwindigkeit und Enantiomerenverhältnis sind durch die Gleichungen 2 und 3 gegeben.

$$2 \quad -d[H_2]/dt = k_1 [Rh][mac] + k_1' [Rh][mac]$$

$$3 \quad [S]/[R] = k_1'/k_1$$

3. Das Zwischengebiet mittleren Wasserstoffdrucks ist nur sehr schwer zu beschreiben. Wasserstoffaddition und Bildung der diastereomeren Substratkomplexe sind ähnlich schnell.

Bei der Wasserstoffaddition ändert sich die Oxidationsstufe des Rhodiums von eins auf drei und die Koordinationsgeometrie von planar-quadratisch zu oktaedrisch. Die H_2 -Aktivierung ist endotherm. Sie besitzt auf Grund des Hammond-Postulates einen späten Übergangszustand¹⁵³⁾. Die Geometrie des Hybridproduktes steuert die Selektivität der H_2 -Addition¹⁵⁴⁾. Folglich muß im Mechanismus der Wasserstoffaktivierung der Ursprung der Enantioselektion zu finden sein.

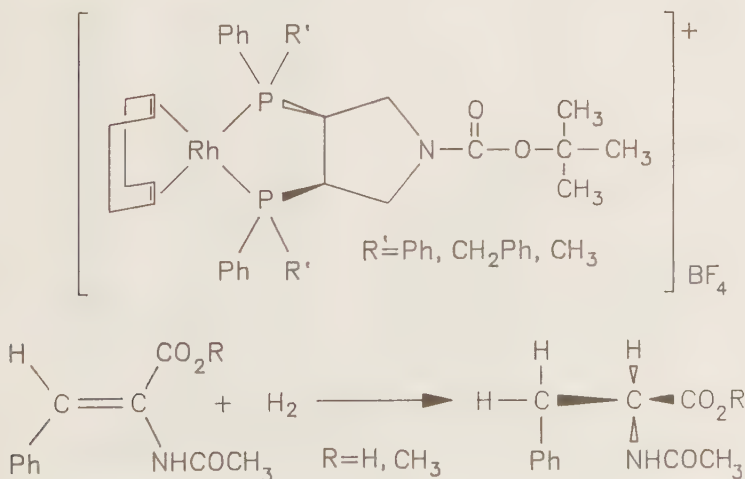
2.9. Katalysen mit P-Derivaten

2.9.1. Hydrierung der C=C-Doppelbindung

Die Verbindungen 19c-1,2,3 und 20c-3 wurden bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht. Als Testreaktion diente die Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure und α -Acetamidozimtsäuremethylester zum Phenylalaninderivat¹⁵⁵⁾. Für

diese Reaktion existieren von Pyrphos ¹⁵⁶⁾, Chiraphos ¹⁵⁷⁾ und DIPAMP ¹⁵⁸⁾ die meisten, vergleichbaren Untersuchungen. In den Tabellen 8, 9 und 10 sind alle gewonnenen Daten zusammengefaßt. Die Histogramme hinter den Tabellen vergleichen die Ergebnisse der Phosphorderivate mit denen der Stammverbindung **32b**.

Schema 23, die Testreaktion



Die Umsetzung der Dehydroamino-säure mit Wasserstoff war im jedem Fall quantitativ. Dies wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie des Produktes und durch Messung des Wasserstoffverbrauchs sichergestellt. Verbindungen aus Nebenreaktionen konnten nicht nachgewiesen werden. Bei den Katalysen wurde peinlich auf Sauerstoffausschluß geachtet. Die Katalysatorvorläufer **19c-1,2,3** sind luftstabil. Im aktiven Zustand, also ohne koordiniertes COD, vergiften Spuren von O₂ den Katalysator. Im Extremfall kam die Reaktion nach 70 - 80% Umsatz zum Stillstand. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in Turnover-Zahlen (TO [s⁻¹]) ¹⁵⁹⁾ bestimmt.

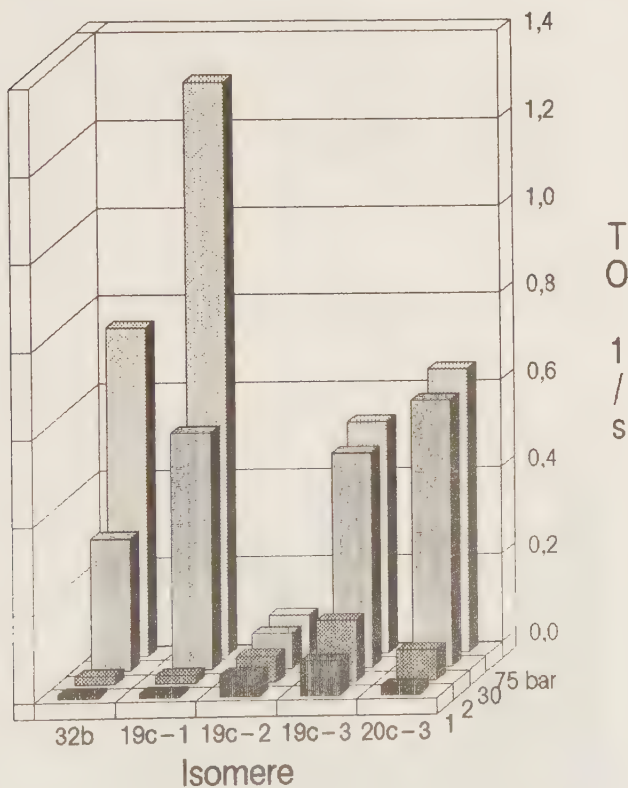
Tabelle 8, Hydrierungen der α -Acetamidozimtsäure bei

Raumtemperatur

Nr.	Katalysat.	Substr. Kataly.	P _H * [bar]	Dauer [min]	TO ¹⁶⁰⁾ [s-1]	ee ¹⁶¹⁾ [%]
1	19c-1	100	1	390	0.01	64.0
2		1014	12.5	86	0.23	64.9
3		2000	30	66	0.54	61.4
4			75	42	1.31	59.4
5	19c-2	100	1	53	0.05	34.1
6			2	45	0.06	31.7
7		2000	30	---	0.08	26.6
8			50	---	---	26.5
9			67	387	0.09	26.4
10			75	400	0.09	26.4
11	19c-3	200	1	71	0.08	20.9
12		100		34		20.9
13		200	2	33	0.14	22.8
14		2000	20	77	0.44	---
15			30	---	---	35.5
16			50	65	0.51	39.2
17			75	58	0.53	42.4
18	20c-3	200	1	218	0.02	74.5
19			2	73	0.07	75.5
20		2000	20	80	0.41	77.0
21			30	46	---	77.4
22			75	56	---	78.0

Die Liganden 4c-1,2,3 und 3c-3 wurden fast ausschließ-
lich in Form kationischer Rhodiumkomplexe eingesetzt. Das
Gegenion war BF₄⁻. Von 4c-1 wurde auch der neutrale, dimere
Rhodium(I)chloridkomplex untersucht. Im Gegensatz zu Pyr-
phos selbst ¹⁶²⁾ konnte kein Unterschied bezüglich Aktivi-
tät und Selektivität festgestellt werden. Dies gilt auch
für in situ präparierte Katalysatoren.

Bild 18, Geschwindigkeiten der Katalysatoren



Das Lösungsmittel war ohne Ausnahme Methanol. Induktionsphasen von 10 - 15 Minuten waren im Fall des Komplexes 19c-1 bei ein und zwei bar Wasserstoffdruck festzustellen. Die Chlorid-verbrückten Rhodiumkomplexe zeigten eine solche Phase über den gesamten vermessenen Druckbereich hinweg.

Tabelle 9, Hydrierungen des α -Acetamidozimtsäuremethyl-
esters bei 75 bar Wasserstoffdruck

Nr.	Katalysator	%ee
23	19c-1	62
24	19c-2	21
25	19c-3	91
26	20c-3	18

Bild 19, Vergleich der Hydrierergebnisse von Säure und

Ester

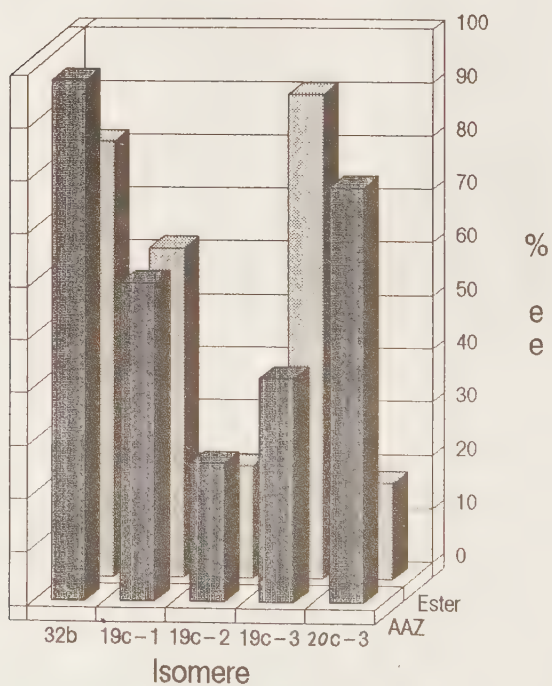
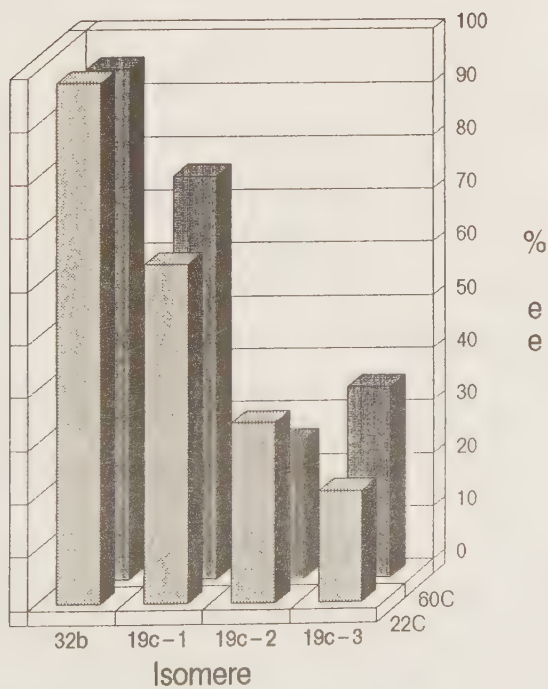


Tabelle 10, Hydrierungen der α -Acetamidozimtsäure bei
60°C unter Normaldruck

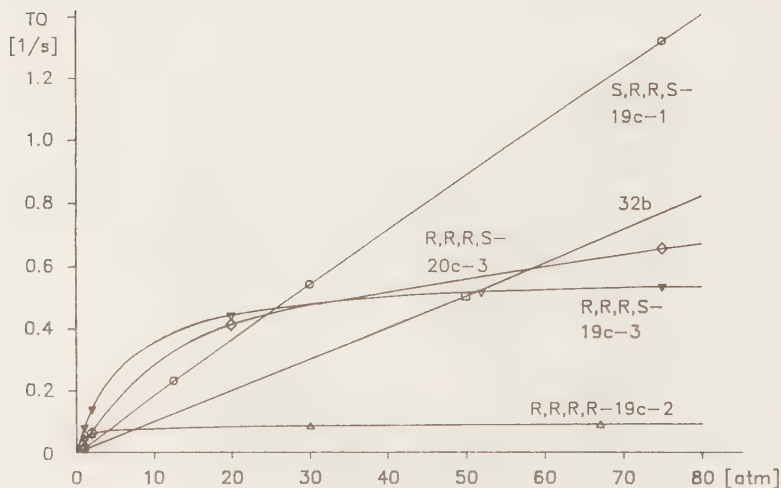
Nr.	Katalysator	%ee
27	19c-1	76
28	19c-2	26
29	19c-3	36

Bild 20, Hydrierungen bei 22°C und 60°C



2.9.1.1. Diskussion der Ergebnisse

Der Katalysemechanismus, beschrieben in Kapitel 2.8., bildet die Grundlage der Diskussion. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Komplexe 19c-1, 2, 3 und 20c-3 sind Funktionen des Wasserstoffdrucks. Bild 21 zeigt die Abhängigkeit der TO-Zahlen vom Druck für die einzelnen Isomeren und für Pyrphos selbst.

Bild 21, $TO = f(p_{H_2})$ 

Die TO-Zahlen von 19c-1 und 32b sind über den gesamten vermessenen Druckbereich hinweg proportional zum Wasserstoffdruck. Die beiden Verbindungen zeigen nach Halpern das typische Niederdruck-Verhalten (Fall 1, Kap. 2.8.1.). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Wasserstoffaddition. Bis 75 bar läßt sich kein Einschwenken in den druckunabhängigen Bereich (Gleichung 2, Kap. 2.8.1.) fest-

stellen. Unter den vermessenen Verbindungen stellt **19c-1** den schnellsten Hydrierkatalysator der Pyrrhosgruppe dar.

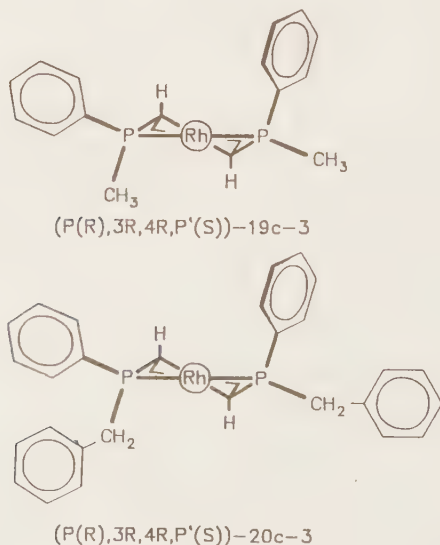
Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindung **19c-1** resultiert aus zwei Fakten: Erstens fehlen der Verbindung die äquatorialen Phenylgruppen. Das Ligandengerüst ist so weniger sperrig. Der oktaedrische Dihydridkomplex kann leichter entstehen. Zweitens erhöht der Ersatz der Phenyl- durch Methylgruppen die Basizität der Phosphane. Dies steigert die Affinität des Komplexes gegenüber Wasserstoff. Da die oxidative Addition geschwindigkeitsbestimmend ist, erhöht sich die TO-Zahl.

Verbindung **19c-2** besitzt nur noch die äquatorialen Phenylgruppen. Sie zeigt ein völlig anderes Verhalten. Ihre Geschwindigkeit ist anfänglich kurz linear zum Wasserstoffdruck. Ab zehn bar wird die Katalyseaktivität druckunabhängig. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nicht mehr die Wasserstoffaddition. Die Bildung der Substratkomplexe (B,B' in Schema 22) ist, nach Gleichung 2 substratabhängig. Der Wasserstoffverbrauch als Funktion der Zeit verhält sich jedoch exakt linear. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht langsamer, je mehr Substrat umgesetzt wurde. Somit kann auch die Bildung der Substratkomplexe nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Die reduktive Eliminierung des Produktes aus den Metallalkylkomplexen (C und C' in Schema 22) scheint bei diesem Isomer geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Durch die höhere Basizität der Methyl-Phenyl-Liganden wird zwar die Wasserstoffaddition erleichtert. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Stabilität der Hydridverbindungen. Die Eliminierung ist so erschwert, daß **19c-3** trotz hoher Reaktivität gegenüber Wasserstoff zum langsamsten Katalysator wird. Bei DIPAMP und Chiraphos wird die reduktive

Eliminierung bei -40°C zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ¹⁶³).

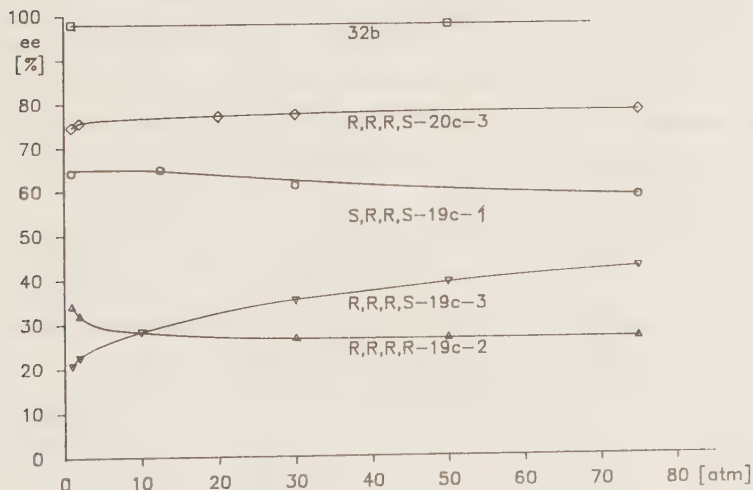
19c-3 besitzt eine axiale und eine äquatoriale Phenylgruppe. Er zeigt das kinetische Verhalten im Bereich zwischen hohem und niedrigem Wasserstoffdruck (Fall 3 in Kap. 2.8.1.). Nach anfänglicher Linearität steigt die TO-Zahl nur noch sehr langsam mit dem Druck an. Die gleiche Eigenschaft besitzt **20c-3**. In beiden Verbindungen liegen die absoluten TO-Zahlen nahe beieinander. Das kinetische Verhalten liegt zwischen **19c-1** (nur axiale Phenylgruppen) und **19c-2** (nur äquatoriale Phenylgruppen). In **19c-3** und **20c-3** "mischen" sich die Einflüsse je einer äquatorialen und einer axialen Phenylgruppe. In Bild 22 sind die beiden Komplexe einander gegenübergestellt. Die Blickrichtung läuft von vorn in die P-Rh-P-Ebene.

Bild 22, Vergleich der Komplexe **19c-3** und **20c-3**



Die optische Ausbeute der Verbindung **32b** ist im Rahmen der Messgenauigkeit bis 80 bar druckunabhängig. Bei **19c-1** fällt sie mit steigenden Druck linear um wenige Prozent ab. In Bild 23 sind die optischen Ausbeuten als Funktion des Druckes abgebildet. Die Ergebnisse der Phosphorderivate werden mit der Stammverbindung **32b** verglichen.

Bild 23, $\%ee = f(p_H)$



Der erste irreversible Schritt innerhalb einer Reaktionsfolge bestimmt das Enantiomerenverhältnis. **32b** ist ein typisches Bisphosphan mit der klassischen Anordnung zweier Phenylgruppen pro P-Atom. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Wasserstoffaddition. Es ist in seinem Verhalten DIPAMP und Chiraphos soweit ähnlich, daß auch hier ohne Zweifel die H_2 -Addition die Enantioselektivität bestimmt. **19c-1** verhält sich bei einer Änderung des Wasserstoffdruckes analog **32b**. Der größte Unterschied liegt in

der absoluten Höhe des Enantiomerenüberschusses. Auch für **19c-1** ist die Wasserstoffaktivierung der erste irreversible Schritt.

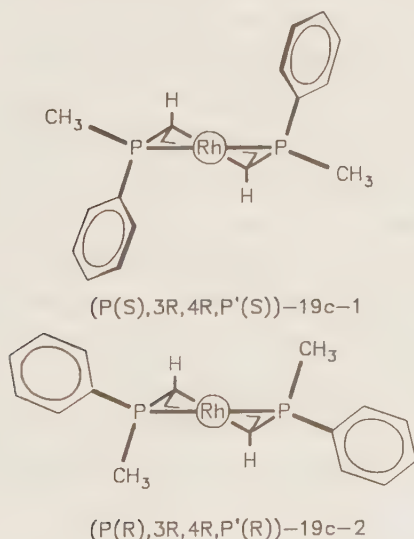
Am Anfang reagiert der diastereomere Substratkomplex des Katalysators **19c-1** (B bzw. B' in Schema 22) mit der Re-koordinierten Dehydroaminosäure schneller zum Dihydrid als sein Gegenspieler. Mit zunehmendem Druck wird die Wasserstoffaddition immer schneller. Die Lösung verarmt am Re-koordinierten Substratkomplex, da dieser nicht schnell genug nachgebildet wird. Die Hydrierung der Si-koordinierten Hauptkomponente gewinnt an Bedeutung. Der Anteil der (R)-Aminosäure im Produkt erhöht sich. Dies erklärt den Abfall der optischen Ausbeute mit steigendem Druck. **19c-1** ist so vergleichbar mit DIPAMP und Chiraphos. Auch bei diesen Liganden fällt die optische Ausbeute mit steigendem Druck ab.

19c-2 katalysiert die Testreaktion mit der geringsten Selektivität. Seine optische Ausbeute nimmt Anfangs mit steigendem Druck ab. Nach ungefähr 10 bar ist die Enantioselektivität druckinvariant. Die Wasserstoffaktivierung ist sehr schnell. Im Bereich hoher Wasserstoffaktivität gilt Gleichung 3. Das Verhältnis aus den Bildungsgeschwindigkeiten der Substratkomplexe bestimmt die Selektivität. Der Unterschied der Bildungsraten beider Diastereomere ist gering, die Selektivität niedrig.

Die Ergebnisse der Katalysen lassen sich wie folgt zusammenfassen: In **19c-1** legt die Wasserstoffaktivierung die Enantioselektivität fest. Diese Verbindung besitzt die großen, axialen Phenylgruppen. Innerhalb der P-Methyl-Verbindungen ist sie die selektivste Species. In **19c-2** fehlen die axialen Phenylgruppen. Sie sind durch die kleinen Methylgruppen ersetzt. Nicht mehr die Wasserstoffaddition,

sondern die Bildung der Substratkomplexe entscheidet über die Selektivität. Zum Vergleich sind beide Isomere in Bild 24 skizziert.

Bild 24, Vergleich der Phenylgruppen in 19c-1 und 19c-2



Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die axialen Phenylgruppen die Diastereoselektivität der Wasserstoffanlagerung steuern. Die äquatorialen Phenylgruppen sind in diesem Sinn ohne Funktion. Sie werden in einem anderen Zusammenhang wichtig. Die äquatorialen Gruppen sind für die absolute Höhe der Enantioselektivität verantwortlich. Ihr hoher räumlicher Anspruch verleiht dem Katalysator die nötige Starrheit. Die axialen Phenylgruppen sind durch die Anwesenheit großer äquatorialer Phenylgruppen weniger leicht aus ihrer edge-Ausrichtung auslenkbar. Darum erreicht **32b** nahe 100 %ee. **19c-1** dagegen nur 64 %ee.

Die optische Ausbeute von **19c-3** steigt mit höherem Druck langsam an. Dasselbe gilt für **20c-3**. Beide Verbindungen besitzen ähnliche Hydriergeschwindigkeiten. Bezüglich ihrer Selektivität unterscheiden sie sich bei der Hydrierung von Säure und Ester deutlich (vgl. Bild 19). **20c-3** hydriert die Säure mit 78 %ee und den Ester mit 18 %ee. **19c-3** setzt die Säure mit 42 %ee und den Ester mit 91 %ee zum Aminosäurederivat um. Der letzte Wert ist der höchste, bisher mit Pyrphos und seinen Derivaten erzielte, für diesen Ester.

Beide Katalysatoren hydrieren im kompliziert zu beschreibenden Zwischenbereich. Durch die C_1 -Symmetrie der Komplexe ergeben sich für die Substratkoordination immer vier diastereomere Möglichkeiten. Damit verdoppelt sich die Anzahl der notwendigen Parameter. Dies erschwert eine Voraussage der zu erwartenden Selektivität.

Die erreichten 91 %ee zeigen jedoch, daß Katalysatoren mit C_1 -Symmetrie Spezialisten für ganz bestimmte Substrate sein können.

2.9.2. Die Hydrierung der C=O-Doppelbindung mit Pyrphoskomplexen

Im Gegensatz zur C=C-, ist die C=O-Bindung durch Rhodiumbisphosphankatalysatoren nur schwer zu hydrieren. Die Umsatzgeschwindigkeit hängt hierbei in entscheidendem Maße von der Basizität ¹⁶⁴⁾ der Phosphane ab. So ist der klassische Wilkinson-Katalysator ¹⁶⁵⁾ zur Umsetzung von Ketonen nicht geeignet. Erst mit Methyldiphenylphosphan als Liganden gelang Schrock, mit $[\text{RhH}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2(\text{Solvens})_2]\text{PF}_6$ als Katalysator, eine Hydrierung von Aceton, Acetophenon und Cyclohexanon zum entsprechenden Alkohol ¹⁶⁶⁾. Der Mechanismus der Katalyse ist noch umstritten. Es wurden kationische Rhodiumkomplexe ¹⁶⁷⁾ und anionische Rutheniumkatalysatoren ¹⁶⁸⁾ untersucht. Je nach Verbindung wird einerseits zuerst die Anlagerung des Substrates mit anschließender H_2 -Aktivierung diskutiert ¹⁶⁹⁾. Zum anderen wird als einleitender Schritt die Hydridbildung postuliert ¹⁷⁰⁾. Sie wird ohne Substrat durch die basischen Phosphane erleichtert. Der Komplex greift sodann nukleophil die C=O-Doppelbindung an.

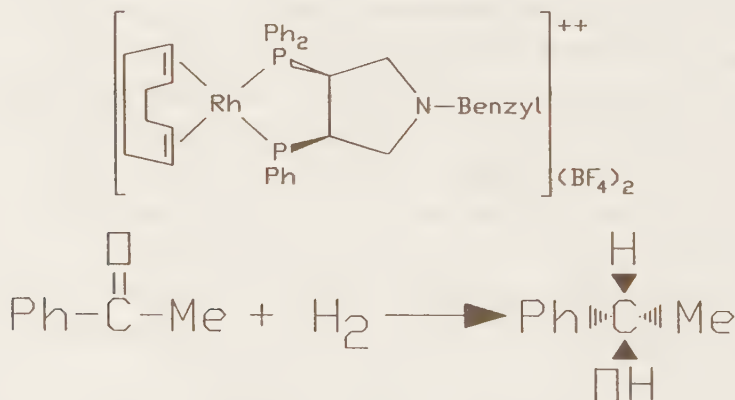
Zur enantioselektiven C=O-Hydrierung wurde eine Reihe von Rhodium-Bisphosphankomplexen ¹⁷¹⁾ eingesetzt. Die höchsten optischen Ausbeuten (bis 95% ee) wurden mit Rhodium-Komplexen von DIOP ¹⁷²⁾ bei der Hydrierung von α -Aminoketonen erzielt. BPPM ¹⁷³⁾ ergibt bei der Hydrierung von α -Keto-Pantolacton Enantiomerenüberschüsse bis 87% ¹⁷⁴⁾. Bei der Hydrierung von Acetophenon wurde mit Skewphos ¹⁷⁵⁾ (82% ee) die höchste optische Ausbeute erreicht ¹⁷⁶⁾.

Eine neue Reihe von Bisphosphankatalysatoren mit Cyclohexylringen an Stelle der Phenylgruppen scheint besonders

aktiv und selektiv Ketone mit Wasserstoff umzusetzen ^{177/178}). So katalysiert BCPM ¹⁷⁹) die Hydrierung von α -Keto-Pantolacton mit 92 %ee ¹⁸⁰).

Alle Versuche, Ketone mit Pyrphos-Katalysatoren ohne aktivierende Zusätze zu hydrieren, verliefen ohne Erfolg ¹⁸¹). Dies ist nur unter Zusatz von mindestens 3 Äquivalenten KOH pro Rhodium möglich. Dann allerdings verlaufen die Hydrierungen in Methanol bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse der Hydrierversuche an Ketonen sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt.

Bild 25, Hydrierung von Acetophenon



Eine optimale Geschwindigkeit der Reaktion erhält man ab 5 mol KOH. Darüber steigt die Geschwindigkeit nicht mehr an, die optische Ausbeute fällt jedoch langsam ab (Tab. 11, Nr. 1-3). Genau dasselbe Verhalten zeigen Ketonhydrierungen mit einem in situ bereiteten Rhodiumkomplex aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ¹⁸²) und N-Acetyl-(S)-methionin(R,S)-sulphoxid. Er wurde zur Wasserstofftransfer-Hydrierung von Acetophenon benutzt ^{183/184}).

Nr.	Katalys.	Substrat	Subst. KOH	p	Dauer	Tov. 10%	Tov. 90%	opt. Ausbeute	Lösungsmittel, Zusätze, Bemerkungen		
	[mg]			[at]	[h]	[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[%]			
1	17.4	32b	1	1200	10	45-27	117	0.0013	0.006	(62)(s)	Umsatz 90%, Kat. 2 Jahre alt
2	20.8			1000	100	45-24	111	0.0014	0.006	52(s)	Kat. 2 Jahre alt
3	25.2			825	5	48-22	80	0.0013	0.0056	71(s)	Kat. 2 Jahre alt
4	25.2			825	5	44-31	170	0.0012	-	-	Umsatz 82%, Kat. 2 Jahre alt
5	+1 ml (70 Äquival.)			hydr. racemisches Sl3							Tov. bis Ende konstant
6	104.2			200	5	46-26	26	(0.002)		60(s)	Kat. 2 Jahre alt
6a	104.2			200	5	48-26	30	0.0012	0.0028	57(s)	1 atm Luft zugesetzt
7	104.2			200	5	43-25	39	0.0012	n.b.	53(s)	Kat. in MeOH 3 d an Luft gestanden
8	104.2			200	5	45-30	48	0.0012	0.0012	24(s)	16 h vorhydriert
9	104.2			200	5	44-28	45	0.0005	0.0025	7.5(s)	Tov. steigt erst gegen Ende abrupt an (Sauerstoffspuren?)
10	104.2			200	5	45-27	17	0.0033	0.0030	4.5(s)	16 h mit 1 atm zugesetzter Luft ohne Sl3 vorhydriert
11	51.6		2	200	5	45-27	40	0.0005	0.0022	5.8(s)	1 atm Luft zuges., H ₂ 16 h später
12	20.6		2	400	10	50-40	-	0.0007	-	9(s)	ca. 67 h, Kat. 2 Jahre alt
13	96.9		2	1000	5	50-30	-	(>0.0015)		7(s)	ca. 180 h, Kat. 2 Jahre alt
14	52.0		4	200	5	50-30	-	(0.0002)		0	ca. 300 h,
15	74.4		5	325	5	50-30	260	(0.0003)		60(-)(-)	1 atm Luft zugesetzt
				800	5	50-35	190	(0.0012)		12(s)	Kat. 2 Jahre alt

Tabelle 11, Fortsetzung

- a) Wenn nichts anderes angegeben, betrug der Umsatz 100%. Als Lösungsmittel wurden 30 - 50 ml argongesättigtes Methanol verwendet. Das Substrat/Katalysator- und das KOH/Katalysator-Verhältnis ist molar angegeben. Alle Ansätze wurden gerührt. Tov. 10% (bzw. 90%): ungefähre Reaktionsgeschwindigkeit nach 10% (bzw. 90%) Umsatz in mol Substrat pro mol Katalysator und Sekunde, eingeklammerte Werte sind Durchschnittswerte über die gesamte Reaktionszeit; opt. Ausbeute: optische Ausbeute (polarimetrisch) und Konfiguration, aus dem Umsatz hochgerechnete Werte sind eingeklammert. KOH wurde als methanolische Lösung zugesetzt.
- Verwendete Substrate und Drehwerte der Produkte:
- 1: Acetophenon - (S)1-Phenylethanol, $[\alpha]_{D22} = -43.5^\circ$ (in Substanz), für einen eventuellen Anteil an Acetophenon wurde die von H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.* **117**, 1330 (1984) beschriebene Korrekturkurve verwendet. 2: Methylisobuthylketon - (S)4-Methylpentan-2-ol, $[\alpha]_{D19.5} = +20.0^\circ$ (in Substanz), K. Mislow, R. E. O'Brien und H. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1940 (1962); 3: Tetralin - (S)2,3-Benzocyclohexanol, $[\alpha]_{D17} = +32.7^\circ$ (in CHCl_3 , $c = 10.7$), J. P. Vigneron und I. Jacquet, *Tetrahedron* **32**, 939 (1976). 4: Methyl-1-Naphthylketon - 1-(1-Naphthyl)ethanol, ee bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ Spektrum mit Eu(III)-fod in CS_2 , S. Torös, B. Heil, L. Kollár und L. Markó, *J. Organo metal. Chem.* **197**, 85 (1980). 5: Methylbenzylketon - (S)1-Phenylpropan-2-ol, $[\alpha]_{D23} = +26.2^\circ$ (in Substanz), J. P. Vigneron und I. Jacquet, *Tetrahedron* **32**, 939 (1976).

Alle Ketonhydrierungen wurden mit dem Rhodiumkomplex **32b** durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm während der ganzen Reaktionszeit kontinuierlich zu. Die optischen Ausbeuten lagen um 60% ee. Als Spitzenwert konnten 71% ee (Tab. 11 Nr. 1 - 5) erreicht werden. Bei der Hydrierung von Acetophenon wird dieser Wert nur von dem Rhodium-Skewphos-Komplex ¹⁸⁵⁾ übertroffen. Dessen Aktivität liegt jedoch deutlich niedriger ¹⁸⁶⁾.

Bei Verwendung von frisch dargestelltem **32b** konnte durch Basenzusatz nur eine geringe konstante Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 11, Nr. 8) erreicht werden. Die optischen Ausbeuten lagen nahe Null (Tab. 11, Nr. 7, 8). Ein Vorhydrieren des Katalysators konnte die Reaktion nicht beschleunigen (Tab. 11, Nr. 7). Für eine schnelle und selektive Hydrierung von Acetophenon mit **32b** ist außer KOH auch Sauerstoff notwendig. Dies geht klar aus den Versuchsergebnissen hervor (Tab. 7.3, Nr. 6, 6a). Der Sauerstoff kann durch langes Lagern des wenig luftempfindlichen Komplexes von diesem aufgenommen werden (Tab. 11, Nr. 1-3, 5). Ebenso genügt dreitägiges Stehen einer methanolischen Lösung an Luft (Tab. 11, Nr. 6a) oder Zusatz eines geringen Sauerstoffanteils zum Wasserstoff im Autoklaven (Tab. 11, Nr. 6) ¹⁸⁷⁾. Nachdem der Komplex in Lösung gegangen und das COD durch Hydrieren entfernt worden ist, beginnt eine langsame Reaktion mit dem Sauerstoff. Diese liefert einen Hydrierkatalysator wesentlich höherer Aktivität und Selektivität.

Rührt man die Reaktionslösung in Gegenwart von KOH und Acetophenon über Nacht an Luft, ist die Aktivität bei der nachfolgenden Hydrierung von Acetophenon gering. Die optische Ausbeute ist fast null (Tab. 7.3, Nr. 10). Rührt man in Gegenwart von KOH, unter einem Gasgemisch von 1 atm Luft und 50 atm Wasserstoff, über Nacht ohne Substrat und setzt

dann erst das Acetophenon zu, ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant. Sie nimmt erst gegen Ende der Reaktion etwas ab. Die optische Ausbeute ist jedoch ebenfalls fast null (Tab. 11, Nr. 9).

Eine Metallabscheidung wurde in keinem Experiment beobachtet. Zugesehtes Hydrierprodukt drosselte die Aktivierung des Katalysators (Tab. 11, Nr. 4) drastisch.

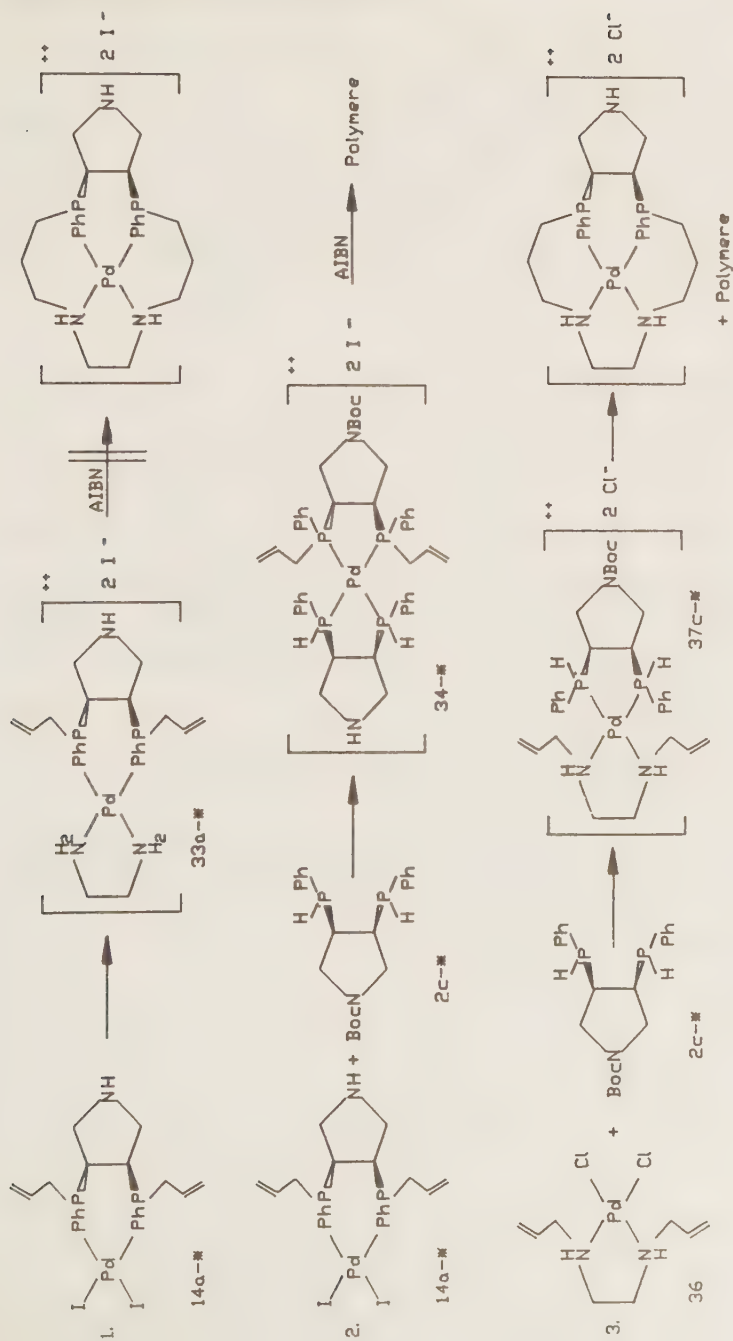
Für die Hydrierung von Dialkyl- und cyclischen Ketonen ist **32b** zwar ebenfalls aktiv, jedoch sind die optischen Ausbeuten niedrig (Tab. 11, Nr. 11-13, 15). Naphthylmethylketon wird mit 60% ee hydriert (Tab. 11, Nr. 14). Dieses Verhalten hat **32b** mit einer Reihe anderer Rhodiumsysteme gemeinsam ¹⁸⁸⁾.

2.10. Makrocyclen und sonstige Komplexe

2.10.1. Ringschlußreaktionen

Unter den Stichwörtern "Wirt-Gast-Chemie" ¹⁸⁹⁾ und "künstliche Enzyme" ¹⁹⁰⁾ gewinnen Macrocyclen in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung. Derartige Verbindungen mit Phosphor(III) als verknüpfendem Element sind in der Literatur nur wenig erwähnt ¹⁹¹⁾. Die P-H-Bindung komplexierter Phosphane ist, wie gezeigt, sehr reaktiv. Unter Ausnutzung des Templat-Effektes sollte mit den Bisphosphanen dieser Arbeit ein Ringschluß möglich sein. Folgende Reaktionen wurden untersucht:

Bild 24, Synthese von Macrocyclen



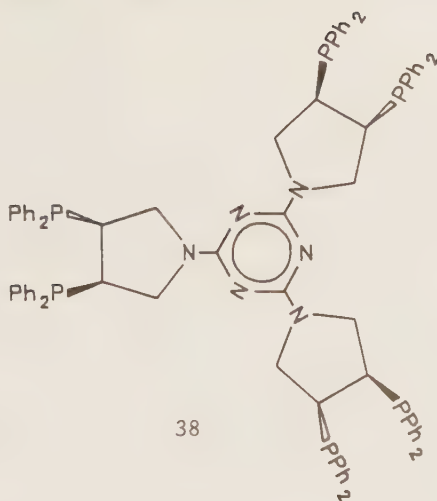
Die Umsetzung des Komplexes **12c**-* mit Base und 1,3-Dibrompropan war erfolglos. Auch die Reaktion der Verbindung **33a**-* mit AIBN als Radikalstarter führte nicht zum Ring-schluß. Die radikalische Addition von P-H- an C=C-Doppel-Bindungen ist bekannt. Sie ergab jedoch im Fall der Verbindungen **34**-* ausschließlich die Bildung polymerer Verbindungen. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte zwar die typische Bande bei 1385 cm^{-1} . Im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren jedoch nur eine Vielzahl eng benachbarter Resonanzen zu erkennen.

Bei der Reaktion 3 ergab die Umsetzung von **37c**-* mit AIBN ebenfalls Polymere. In diesem Komplex erfolgte die Addition der Doppel- an die P-H-Bindung schon bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 . Im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes lassen sich keine P-H-Banden mehr nachweisen. Die P-Alkyl-Bande liegt bei 1394 cm^{-1} . Ein $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war aufgrund der fluktuierenden N-H-Protonen nicht zu erhalten. So läßt sich nicht zwischen monomeren Macrocyclen und polymeren Verbindungen unterscheiden ¹⁹²⁾.

2.10.2. Synthese von Katalysatoren mit hohem Molekulargewicht

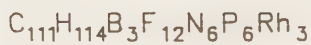
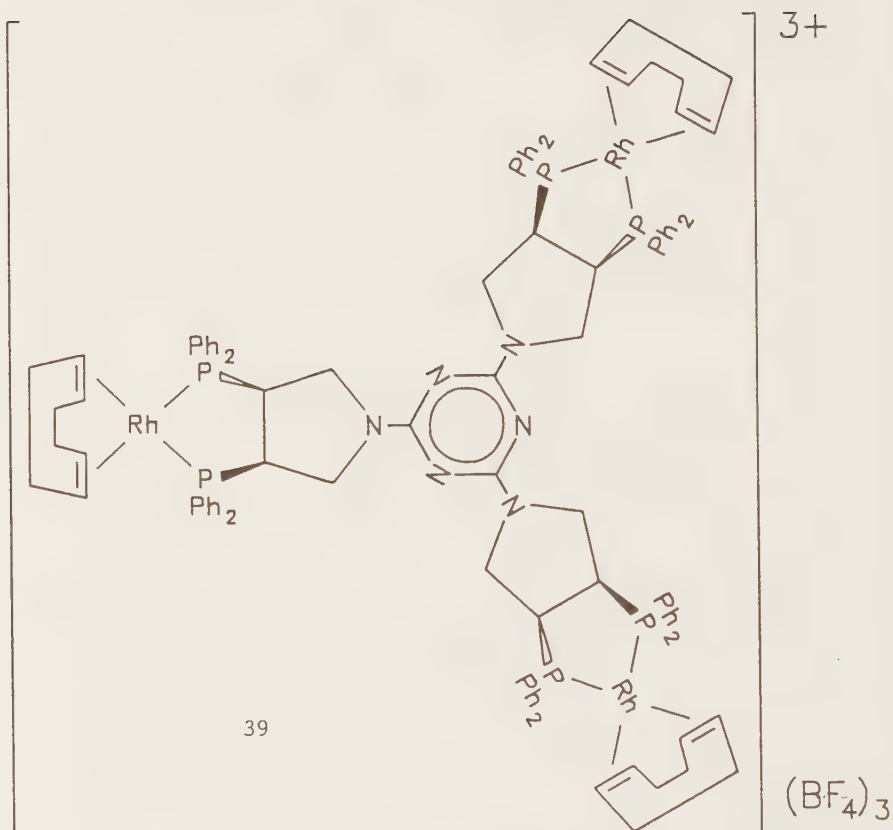
Im Rahmen der Derivatisierung des Pyrrolidin-N-Atoms von Pyrphos wurde **1a** mit Cyanurchlorid umgesetzt. Das Ergebnis, der trimere Ligand **38**, ist in Bild 26 zu sehen.

Bild 26, trimerer Pyrphosligand



Durch Umsetzung von **38** mit $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ erhält man den D_3 -symmetrischen Komplex **39**. Ihn zeigt Bild 27. Er hydriert α -Acetamidozimtsäure mit 98% ee und einer TO-Zahl von 1.1 s^{-1} . Damit ist er, bezogen auf das Rhodium gleich aktiv wie die monomeren Komplexe von Pyrphos. Verbindungen dieser Art könnten aus homogener Lösung durch Membranen mit geeigneter Porengröße abgetrennt werden. So ließe sich die Aufarbeitung von Rohprodukten vereinfachen.

Bild 27, trimerer Rhodiumkomplex



$$M = 2287.2$$

3. Experimenteller Teil

Geräte

Alle Umsetzungen wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, unter Argon, in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-Angaben sind wegen des externen Standards absolut nur auf etwa 3 ppm genau. Die Phosphane werden in Lösung durch DMSO mit Halbwertszeiten von einem Tag bis zu zwei Wochen oxidiert, die Rhodiumkomplexe sind dagegen stabil. Verwendete Geräte: Jeol FX 90 (^1H -NMR); Varian FT 80 (^{31}P -NMR); Bruker AC 200; Perkin-Elmer Modell 325 (IR); Zeiss LEP A2 (Polarimeter), die $[\alpha]_D$ -Werte wurden aus den $[\alpha]_{578}$ - und $[\alpha]_{546}$ -Werten berechnet; Laboratory Devices MelTemp (Schmelzpunkte); Ultraschallbad: Bandelin Elektronik KG, Typ RK 510 (35 kHz, HF-Leistung 500 W). Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität durchgeführt.

Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel wurden von den Firmen Degussa, Fluka, Aldrich und Merck bezogen. Sie wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit dem vom Hersteller angegebenen Reinheitsgrad eingesetzt.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden dargestellt:

$(\text{COD})\text{PdCl}_2$ ¹⁹³), $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ ¹⁹⁴), $[(\text{COD})_2\text{Rh}]\text{BF}_4$ ¹⁹⁵),
3,4-(R,R)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin und 32b ¹⁹⁶).

Z- α -Acetamidozimtsäure war eine Spende der Firma Degussa AG. Z- α -Acetamidozimtsäuremethylester wurde von Herrn M. Steimann zur Verfügung gestellt.

3.1. Darstellung der Liganden

3.1.1. (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-3,4-Bis(phenylphosphino)-pyrrolidin (2a-*):

4.0 g (9.1 mmol) (3R,4R)-3,4-Bis(diphenylphosphino)-pyrrolidin (1a) werden in 125 ml abs. THF gelöst und unter Argon mit 950 mg (137 mmol) fein zerdrücktem Lithiumgranulat versetzt. Der Reaktionskolben wird in einem Ultraschallbad mit Eis auf 0 bis 5°C thermostatisiert und unter gleichzeitigem Rühren beschallt. Ausgehend von der Lithiumoberfläche färbt sich die Lösung über gelb nach orange. Ungefähr 15 min nach Beginn der Reaktion fällt ein oranger Niederschlag aus. Die Lösung bleibt schwach gelb gefärbt. Im Laufe von weiteren 10 min löst er sich wieder auf, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt und trübt. Nun wird noch eine weitere Stunde beschallt. Dann wird vom überschüssigen Lithium abgedrückt und das Reaktionsgemisch mit 5 ml H₂O versetzt. Es entfärbt sich sofort und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das resultierende ölige Substanzgemisch wird mit je 20 ml Toluol und 2N-HCl versetzt, worauf sofort 2a-*·HCl als Öl ausfällt. Dieses kristallisiert beim Rühren über Nacht. Nach dem Abfritten wird mit je 20 ml Toluol, 2N-HCl, Toluol, H₂O und Et₂O gewaschen und dann im HV getrocknet. Zur Entfernung letzter Salz- und Wasser-Spuren wird der Rückstand portionsweise in zusammen 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und abgefrittet, wobei die Verunreinigungen auf

dem CH_2Cl_2 schwimmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 2.36 g (7.3 mmol, 80% der Theorie) farbloses, bei völliger Wasserfreiheit rosafarbenes **2a**-*·HCl. Schmp.: 162-165°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -76^\circ$ ($c = 2.68$ in Ethanol). IR (KBr): 2260, 2280 (P-H), 1430 (P-C(Ph)) cm^{-1} . ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = -41.01$ (s); -41.88 (s); -41.42 (d, $J_{\text{P,P}} = 6.0$ Hz), -45.05 (d, $J_{\text{P,P}} = 6.0$ Hz). ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 2.3 - 3.1$ (m; 2 H, CH), $3.2 - 3.4$ (m; 4 H, CH_2), $7.4 - 7.6$ (m; 10 H, Ph).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClNP}_2$ (323.7) Ber. C 59.36 H 6.23 N 4.33

Gef. C 59.50 H 6.39 N 4.35

Die freie Base **2a**-* wird aus **2a**-*·HCl mit KOH in einem H_2O /Toluol-Gemisch freigesetzt, das Toluol abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und im HV abgezogen. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -47.54$ (s); -51.72 (s); -53.11 (d, $J_{\text{P,P}'} = 13.5$ Hz), -47.02 (d, $J_{\text{P,P}'} = 13.5$ Hz); Isomerenverteilung 1/1/2.

3.1.2. (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-1-Benzyl-3,4-bis-(phenylphosphino)pyrrolidin (**2b**-*)¹⁹⁷:

2b-* wird analog **2a**-* aus **1b** dargestellt. Während der Spaltung fällt kein Niederschlag aus. Bei der Aufarbeitung fiel nur wenig **2b**-*·HCl aus (230 mg, 30% der Theorie). Die Aufarbeitung der Mutterlaugen erhöht die Ausbeute auf 45%. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -47^\circ$ ($c = 1.33$ in MeOH). IR (KBr): 1430 (P-C(Ph)), 2260, 2280 (P-H) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -37.62$ (s); -36.90 (s); -37.61 (d, $J_{\text{P,P}'} = 5.3$ Hz), -41.00 (d, $J_{\text{P,P}'} = 5.3$ Hz); Isomerenverteilung 1/1/2. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.3 - 3.0$ (m; 2 H, CH), $3.2 - 3.4$ (m; 4 H, CH_2), 3.7 (s; 2 H, breit, CH_2Ph), $7.2 - 7.9$ (m; 15 H, Ph).

$C_{23}H_{26}ClNP_2$ (413.9) Ber. C 66.75 H 6.33 N 3.38

Gef. C 66.26 H 6.89 N 3.33

3.1.3. (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin (2c-*):

3.50 g (10.8 mmol) 2a-*·HCl werden in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 1.3 g (16 mmol) Na_2CO_3 und 10 ml H_2O versetzt. Sodann werden 2.00 g (12 mmol) Di^tbutyldicarbonat zugegeben und über Nacht gerührt. Die CH_2Cl_2 -Phase wird abgenommen. Es wird noch 2 mal mit je 15 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden im Vakuum zur Trockene abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ml EtOH gelöst und für 2 h auf 65°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 4.07 g (10.5 mmol, 97%) farbloses öliges 2c-*, von dem keine korrekte Analyse erhalten werden konnte. Die analytische Charakterisierung gelang als Dichloropalladiumkomplex. $[\alpha]_D^{23} = -68^\circ$ ($c = 3.43$ in EtOH). IR (KBr): 1430 (P-C(Ph)), 1690 (C=O) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = -47$ bis -51 (m; Linien sehr breit). 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.9 - 1.4$ (m; 9 H, ^tButyl), 2.9 - 3.1 (m; 2 H, CH), 3.1 - 3.3 (m; 4 H, CH_2), 7.2 - 7.4 (m; 10 H, Ph).

Analysendaten des Komplexes:

$C_{42}H_{54}Cl_2N_2O_4P_4Pd$ (952.1) Ber. C 52.98 H 5.72 N 2.94

Gef. C 52.61 H 5.43 N 2.79

3.1.4. (PR,3R,4R,P'S)-3,4-Bis(benzylphenylphosphino)-pyrrolidin (3a-3):

Die Darstellung erfolgt analog 4a-* (Methode 2) aus 3.00 g (6.83 mmol) 2a-*·HCl. Alkyliert wird mit 1.49 ml (13.0 mmol) Benzylchlorid. Nach dem Abziehen aller Lösungs-

mittel wird der Rückstand in 25 ml Toluol und 25 ml 2N-HCl aufgenommen. **3a-3-HCl** fällt kristallin aus. Es wird abgefrittet und mit H₂O, Toluol und Et₂O gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus MeOH erhält man 3.03 g (88% der Theorie) **3a-3-HCl**, das 1 mol MeOH enthält. ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -12.84 (d, J_{P,P'} = 6.5 Hz), -13.26 (d, J_{P,P'} = 6.5 Hz). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.3 - 3.2 (m; 6 H, P-CH₂-Ph, CH), 3.2 - 3.4 (m; 4 H, CH₂), 7.0 - 7.7 (m; 20 H, Ph), 4.31 (breit; 2 H, NH₂).

C₃₁H₃₆ClNOP₂ (536.0) Ber. C 69.46 H 6.77 N 2.61

Gef. C 69.31 H 7.25 N 2.84

3.1.5. (P(*S*),3*R*,4*R*,P'(*R*))-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis-(benzylphenylphosphino)pyrrolidin (**3c-3**):

382 mg **3a-3-HCl** (0.76 mmol) werden mit 15 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und 10 ml CH₂Cl₂ gerührt, bis zwei klare Phasen entstehen. Nun werden 250 mg (1.1 mmol) Di^tButyldicarbonat zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wird die CH₂Cl₂-Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zwei mal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Von den vereinigten CH₂Cl₂-Phasen wird das Lösungsmittel abgezogen. Der farblose, ölige Rückstand wird in 20 ml Ethanol 2 h auf 70°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum verbleiben 426 mg (99% d. Th.) **3c-3** als farblose, ölige Verbindung. ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -10 bis -16.6 (m, Linienverbreiterung durch BOC-Rest). Die analytische Charakterisierung erfolgt als PdI₂-Komplex.

3.1.6. (P(R,S),3R,4R,P'(R,S))-3,4-Bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (4a-*):

Methode 1:

5 g (11.4 mmol) 1a werden in 200 ml THF mit 1.2 g (170 mmol) Lithium analog der Vorschrift für 2a-* gespalten. Nach der Hydrolyse des gebildeten Lithiumphenyl mit 0.23 ml (12.5 mmol) H₂O₂ setzt man 0.5 g (12.5 mmol), unter Argon frisch zerdrücktes Kalium zu, dessen Oberfläche sich bei Kontakt mit der Lösung sofort gelb färbt. Man rührt ohne zu beschallen, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt (ca. 1 h). Die Suspension wird von den Alkalimetallen abgedrückt und mit 1.42 ml (22.8 mmol) CH₃I bis zur vollständigen Entfärbung titriert. Man gibt weitere 0,02 ml CH₃I zu, um sicher alles Phosphid umzusetzen. Nach Zusatz von 5 ml MeOH werden alle flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Zu dem zurückbleibenden trüben, zähen, farblosen Öl gibt man 3.3 ml (50 mmol) 1,2-Diaminoethan¹⁹⁷, 30 ml Toluol, 30 ml H₂O und rührt bis alles gelöst ist. Die Toluolphase wird abgetrennt und die H₂O-Phase 3 mal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden 4 mal mit je 20 ml 2N-HCl extrahiert. Die vereinigten, salzsauren Phasen werden mit KOH auf pH 10-11 gebracht, 3 mal mit je 20 ml Toluol und 3 mal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum abgezogen. Zurück bleiben 2.88 g (9.1 mmol, 80% der Theorie) 4a-* als farbloses, zähes, schwach trübes Öl. Analytisch charakterisiert wird die Verbindung als N-BOC-Derivat in einem Palladiumkomplex. Spektroskopisch ist sie sauber, d.h. ein Gemisch der drei zu erwartenden Diastereomeren ungefähr im Verhältnis 1/1.2/7.8.

Methode 2:

3 g (9.3 mmol) **2a**-*·HCl werden in 200 ml THF suspendiert und mit 1.81 g (43.3 mmol) unter Argon zerdrücktem Kalium versetzt. Der Reaktionskolben wird bei 0°C im Ultraschallbad beschallt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mittels einer Gasbürette verfolgt. Sie hängt entscheidend von der Sauberkeit und Größe der Kaliumoberfläche ab. Im günstigsten Fall dauert die Reaktion 45 min. 14 mmol H₂ werden entwickelt. Das überschüssige Kalium wird entfernt und die Reaktionslösung bis zur Entfärbung mit CH₃I titriert (1.15 ml, 18.4 mmol, 99% bezogen auf P). Darauf werden 5 ml MeOH zugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol und 25 ml 2N-HCl aufgenommen. Nach Abtrennen der Toluolphase wird die wässrige Phase noch 2 mal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Danach wird mit KOH ein pH von 10 - 11 eingestellt. Es wird sodann 2 mal mit je 20 ml Toluol und 2 mal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im HV erhält man 2.85 g (9.0 mmol, 97% der Theorie) **4a**-* als farbloses, leicht trübes Öl. Das Isomerenverhältnis beträgt in diesem Fall ungefähr 1/1/2. ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -25.83 (s); -27.18 (s); -26.36 (d, J_{P, P'} = 7.7 Hz), -26.81 (d, J_{P, P'} = 7.7 Hz). ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 0.77 - 1.36 [4 d; P-CH₃ - in der gleichen Reihenfolge wie bei den Phosphorsignalen: 1.23 (d, J_{P, H} = 5.47 Hz); 1.13 (d, J_{P, H} = 4.10 Hz); 0.79 (d, J_{P, H} = 3.76 Hz), 1.34 (d, J_{P, H} = 3.76 Hz)], 1.6 - 2.2 (m; 2 H, CH), 2.2 - 3.3 (m; 4 H, CH₂), 7.2 - 7.7 (m; 10 H, Ph).

3.1.7. (P(*R,S*),3*R*,4*R*,P'(*R,S*))-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c**-*):

Zu 2.88 g (9.1 mmol) **4a**-* in 30 ml EtOH gibt man bei 0°C 2.6 g (12 mmol) Di^tbutyldicarbonat und rührt über Nacht. Die Temperatur des Ansatzes steigt auf Raumtemperatur. Dann wird 2 h auf 65 bis 70°C erhitzt und darauf die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Ausbeute 3.74 g (9.0 mmol, 99% der Theorie) an **4c**-* als farbloses, klares Öl. Die analytische Charakterisierung erfolgt durch den Palladiumkomplex. IR (KBr): 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)), 1385 (P-Me) cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -28.41 bis -29.47 (m; durch BOC Linienverbreiterung). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.9 - 1.4 (m; 15 H, ^tButyl und P-CH₃), 1.8 - 2.6 (m; 2 H, CH), 2.6 - 3.9 (m; 4 H, CH₂), 7.2 - 7.4 (m; 10 H, Ph).

3.1.8. (P(*R,S*),3*R*,4*R*,P'(*R,S*))-1-Benzoyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4d**-*).

Methode 1:

1 g (2.55 mmol) **2d**-* werden in 25 ml THF suspendiert, mit 500 mg (12.7 mmol) Kalium versetzt und im Ultraschallbad beschallt. Nach einer Stunde wird das überschüssige Kalium abgetrennt und die orangegelbe Lösung mit 0.32 ml (5.1 mmol) CH₃I versetzt, worauf sie sich fast entfärbt. Nach der Zugabe von 5 ml MeOH werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei **4a**-. Die Phosphangruppen sind genügend basisch, um **4d**-* in 2N-HCl löslich zu machen.

Methode 2:

Zu 100 ml einer Pufferlösung vom pH 10 (50 ml 0.1 m NaH_2PO_4 und 50 ml 0.1 m NaOH) werden 1.32 g (4.2 mmol) **4a***, 590 mg (4.2 mmol) Benzoylchlorid und 25 ml Toluol gegeben. Dann wird über Nacht bei 50°C gerührt. Das Toluol wird abgetrennt und die wässrige Phase noch 2 mal mit 15 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden 2 mal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.62 g (3.86 mmol, 92% der Theorie) **4d***. ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$, 1/1): δ = -23.12 (s); -23.04 (s); -23.53 (d, $J_{\text{P}, \text{P}'} = 8.5$ Hz), -23.13 (d, $J_{\text{P}, \text{P}'} = 8.5$ Hz). ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{OD}$, 1/1): δ = 0.825 - 1.475 (4d; 6 H, $\text{P}-\text{CH}_3$), 1.69 - 2.58 (m; 6 H), 7.14 - 7.45 (m; 15 H, Ph).

3.1.9. Die Spaltung von [3,4-bis(methyl-diphenylphosphonium)pyrrolidinium]chloriddiiodid

Zu 0.5 g (1.0 mmol) **1a**·HCl in 30 ml Methanol werden 0.62 ml (10 mmol) MeI gegeben. Die klare Lösung wird über Nacht gerührt. Dann wird das Methanol abgezogen und die Verbindung über Nacht i. Vak. getrocknet. Es verbleiben 0.7 g einer farblosen Verbindung. Diese werden in 25 ml THF suspendiert, mit 0.16 g (4.1 mmol) Kalium versetzt und bei 60°C beschallt. Die Oberfläche des Kaliums färbt sich gelb. Nach drei bis vier Stunden ist das Kalium verbraucht. Die Lösung ist nur schwach gelb gefärbt. Nun werden 5 ml Methanol zugesetzt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wird wie für Verbindung **4a*** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 0.17 g (0.55 mmol, 55 %) **4a*** mit einem Isomerenverhältnis von 1/1/8.

3.1.10. Alkylierung von Bis[(P(*R,S*),3*R*,4*R*,P'(*R,S*))-1-butoxycarbonyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']palladium-dichlorid (**12c**-*).

Zu 2 g (2.1 mmol) **12c**-, gelöst in 40 ml absolutem, Argon-gesättigtem MeOH werden 2 g (1.9 mmol) trockenes Na₂CO₃ und 1.3 ml (21 mmol) MeI gegeben. Bei der Zugabe des Carbonats färbt sich die klare, orangefarbene Lösung dunkelrot. Es ist auf Sauerstoffausschluß zu achten. In das Reaktionsgefäß werden zwei offene Ampullen mit je 10 ml MeI gehängt, sodaß sich die Argonatmosphäre mit MeI sättigen kann. Das Reaktionsgefäß wird im Argonstrom verschlossen. Man rührt eine Woche. Das MeI ist nun fast vollständig aufgebraucht. Die Lösung hat eine hellgelbe Farbe angenommen. Es wird vom Carbonatüberschuß abgefrittet. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Es verbleibt ein gelboranges Pulver. Dieses wird durch Extraktion mit CH₂Cl₂ vom Rest der anorganischen Verunreinigungen befreit. Die analytischen Daten sind, im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich denen der Verbindung **10c**-. Durch Umwandlung dieser Verbindung in den neutralen Diiodokomplex **8c**-* sind leicht interpretierbare ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zugänglich (vgl. das folgende Kapitel). Daraus und aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der abgespaltenen Liganden ergibt sich ein Isomerenverhältnis von **4c**-1/**4c**-3 = 4/6. **4c**-2 ist nicht nachzuweisen.

3.2. Darstellung der Palladiumkomplexe

Alle folgenden Palladiumkomplexe sind luftstabil. Sowie der Ligand komplexiert ist, können alle weiteren Manipulationen, wie Halogenaustausch oder Chromatographie, an Luft, mit nicht getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

3.2.1. [(PS,3R,4R,P'R)-1-'Butyloxycarbonyl-3,4-bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-dichloropalladium (3c-3):

500 mg (0.88 mmol) 3c-3 werden in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 251 mg (0.88 mmol) Dichloro-1,5-cyclooctadienpalladium versetzt. Die klare Lösung wird sofort gelbrot. Nach 2 h Rühren wird das CH₂Cl₂ abgezogen und der braunrote Rückstand im Vakuum gut getrocknet. Eine chromatographische Reinigung an Kieselgel gelang nicht. Die Ausbeute ist quantitativ. ³¹P-NMR (CH₂Cl₂) 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch BOC-Rotamere), 1: δ = 49.78, 42.62, J_{P,P'} = 20.0 Hz, 2: δ = 48.57, 43.34, J_{P,P'} = 21.2 Hz.

C₃₅H₃₉Cl₂NO₂P₂Pd (745.0) Ber. C 56.43 H 5.28 N 1.88

Gef. C 56.63 H 5.32 N 2.01

3.2.2. [(PS,3R,4R,P'R)-1-'Butyloxycarbonyl-3,4-bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-diiodopalladium (6c-3):

500 mg (0.88 mmol) 3c-3 werden in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 251 mg (0.88 mmol) Dichloro-1,5-cyclooctadienpalladium versetzt. Die klare Lösung wird sofort gelbrot. Nach ungefähr 10 min Rühren werden 400 mg (2.6 mmol) NaI zugegeben. Die Farbe schlägt sofort nach rotbraun um. Über Nacht wird gerührt und dann vom farblosen Bodensatz abgefrittet. Zweimal wird mit je 10 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Von der Lösung wird das CH₂Cl₂ abgezogen und der braunrote Rückstand im Vakuum gut getrocknet. Er läuft auf Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂/Essigester (19/1) als Eluens in einer einheitlichen Fraktion. Überschüssiges Pd(II) läuft unter diesen Bedingungen nicht und kann so abgetrennt werden. Man

erhält 798 mg (98%) an **6c-3**. Nach mehrwöchigem Stehen einer CH_2Cl_2 -Lösung von **6c-3** an Licht zersetzt sich die Verbindung langsam unter Abscheidung von Pd. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2) 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch BOC-Rotamere), 1: $\delta = 41.86, 32.92, J_{\text{P},\text{P}'} = 24.3 \text{ Hz}$, 2: $\delta = 40.80, 33.78, J_{\text{P},\text{P}'} = 24.3 \text{ Hz}$.

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{I}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (927.9) Ber. C 45.31 H 4.24 N 1.51

Gef. C 45.62 H 4.48 N 1.47

3.2.3. [(P(*R,S*),3*R*,4*R*,P'(*R,S*))-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-dichloro-palladium (**7c-***):

Die Darstellung erfolgt entweder aus **4c-*** oder aus **9c-*** mit Dichloro-1,5-cyclooctadienpalladium analog der Vorschrift für **9c-*** mit entsprechend angepaßter Stöchiometrie. Die Ausbeute an **7c-*** ist quantitativ. IR (KBr): 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)), 1385 (P-Me) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 40.33 \text{ (s)}$; 33.57 (s) ; $41.45 \text{ (d, } J_{\text{P},\text{P}'} = 18.7 \text{ Hz)}$, $34.59 \text{ (d, } J_{\text{P},\text{P}'} = 18.7 \text{ Hz)}$. ^1H -NMR (CD_3OD): $\delta = 1.1 - 1.4 \text{ (2s; 9 H, } ^t\text{Butyl)}$, $2.1 - 2.4 \text{ (m; 6 H, P-CH}_3\text{)}$, $2.5 - 2.9 \text{ (m; 2 H, CH)}$, $3.3 - 3.8 \text{ (m; 4 H, CH}_2\text{)}$, $7.0 - 7.6 \text{ (m; 10 H, Ph)}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (592.8) Ber. C 46.60 H 5.27 N 2.36

Gef. C 47.17 H 5.84 N 2.46

3.2.4. [(P(*R,S*),3*R*,4*R*,P'(*R,S*))-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-diiodo-palladium (**8c-***):

Die Darstellung erfolgt entweder aus **4c-*** oder aus **10c-*** mit Dichloro-1,5-cyclooctadienpalladium und NaI analog der Vorschrift für **10c-*** mit entsprechend angepaßter Stöchiometrie. Die Ausbeute an **8c-*** ist quantitativ.

IR (KBr): 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)), 1385 (P-Me) cm^{-1} .

Die NMR-Daten werden für die getrennten Diastereomeren **8c-1** bis **8c-3** angegeben.

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{J}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (775.7) Ber. C 35.62 H 4.03 N 1.81

Gef. C 35.72 H 4.55 N 1.55

3.2.5. Bis[(P(*R,S*), 3*R*, 4*R*, P'(*R,S*))-1-*t*-butyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P']-palladium-dichlorid (**9c-***):

2.5 g (6.0 mmol) **4c-*** werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 858 mg (3.0 mmol) Dichloro-1,5-cyclooctadienpalladium versetzt. Es bildet sich eine gelbe Lösung. Nach 2 h wird das CH_2Cl_2 abgezogen und das COD im HV entfernt. Man erhält 2.99 g (2.97 mmol, 99% der Theorie) **9c-*** als leuchtend gelbes Pulver. IR (KBr): 1690 (C=O), 1450 (P-C(Ph)), 1385 (P-Me) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = +14 bis +21 (m; sehr kompliziertes Spektrum, wenige aufgelöste Linien). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.3 - 1.4 (2s; 18 H, *t*-Butyl), 2.3 - 2.6 (m; 16 H, CH, P- CH_3), 3.3 - 3.6 (m; 8 H, CH_2), 7.2 - 7.6 (m; 20 H, Ph).

$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (1008.2) Ber. C 54.80 H 6.20 N 2.78

Gef. C 55.04 H 6.87 N 2.84

3.2.6. Bis[(P(*R,S*), 3*R*, 4*R*, P'(*R,S*))-1-*t*-butyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P']-palladium-diiodid (**10c-***): "

3 g (3.0 mmol) **9c-*** werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 15 ml H_2O und 1.3 g (9 mmol) NaI versetzt. Nach 15 min Rühren wird die dunkelgelbe CH_2Cl_2 Phase abgetrennt, einmal mit 10 ml H_2O gewaschen und im Vakuum abgezogen. Man erhält 3.57 g (98% der Theorie) **10c-*** als dunkelorange Pulver.

IR (KBr): 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)), 1385 (P-Me) cm^{-1} .

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = +10$ bis $+28$ (m; sehr komplexes Spektrum, nur wenige Banden können zugeordnet werden). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.3 - 1.4$ (2s; 18 H, $^t\text{Butyl}$), $2.3 - 2.6$ (m; 16 H, CH, P- CH_3), $3.3 - 3.6$ (m; 8 H, CH_2), $7.2 - 7.6$ (m; 20 H, Ph).

$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{J}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (1191.1) Ber. C 46.39 H 5.25 N 2.35

Gef. C 46.80 H 5.62 N 2.05

3.3. Trennung der Diastereomeren von 8c-*:

[(PS, 3*R*, 4*R*, P'*S*)-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P']-diiodo-palladium (8c-1);

[(PR, 3*R*, 4*R*, P'*R*)-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P']-diiodo-palladium (8c-2);

[(PR, 3*R*, 4*R*, P'*S*)-1-^tButyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P']-diiodo-palladium (8c-3):

3 g (3.9 mmol) 8c-* (Isomerenverteilung 1/1/2) werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst auf eine frisch bereitete Kieselgelsäule (Schichtlänge 75 cm, Durchmesser 3 cm) aufgegeben, die mit 0.5 l entgastem CH₂Cl₂ vorgewaschen ist. Man läßt einlaufen und eluiert mit insgesamt 1.5 l CH₂Cl₂, dem 5 Vol.% Essigester beigemischt sind (3-4 Tropfen pro sec). Nach 25-30 min beginnt ein Gemisch von 8c-1 und 8c-2 aus der Säule zu laufen. Die Abwesenheit von 8c-3 in diesem Gemisch überprüft man durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit dem gleichen Laufmittel (r_f [8c-1, 8c-2] = 0.81, r_f [8c-3] = 0.71). Die Probe wird direkt dem fallenden Tropfen entnommen. Nach weiteren 15-20 min wird in den Dünnschichtproben das Auftreten von 8c-3 erkennbar. Man fängt so lange eine Mischfraktion auf, bis die Proben reines 8c-3 anzeigen. Dieses wird dann getrennt aufgefangen. Man erhält nach dem Einrotieren der 3 Fraktionen 1.25 g eines Gemisches aus 8c-1 und 8c-2, 0.5 g eines Gemisches aller drei Isomeren, und 1.25 g (80% der eingesetzten Menge) reines 8c-3.

Die 1.25 g Gemisch aus 8c-1 und 8c-2 werden in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und schnell einrotiert, so daß nur Pulver entsteht und keine Kristalle. Dieser Rückstand wird mit 13 ml

Essigester unter Ultraschalleinwirkung kurz digeriert. So erhält man eine besonders feine Suspension. Die Lösung wird sofort abgefrittet und der Niederschlag mit nochmals 10 ml Essigester gewaschen. Der getrocknete Rückstand besteht aus 98-99% reinem **8c-1**. Durch Umkristallisieren aus 15 ml Essigester erhält man 550 mg (70% der eingesetzten Menge) reines **8c-1**.

Die 23 ml Essigester, in denen **8c-2** stark angereichert ist, und aus denen es innerhalb weniger Minuten wieder auskristallisiert, werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 30-40 ml MeOH digeriert. Es entstehen ca. 200 mg eines schwerlöslichen 1:1 Mischkristalles aus **8c-1** und **8c-2**, die abfiltriert werden. In Lösung sind 500-600 mg (98-99%) **8c-2**. Die Lösung wird zur Trockene abgezogen und der Rückstand nochmals mit 30 ml MeOH digeriert. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Man erhält 550 mg (70% der eingesetzten Menge) 99% reines **8c-2**.

Alle Mischfraktionen und Waschflüssigkeiten werden vereinigt, abgezogen und einer späteren Trennung hinzugefügt, so daß keine Substanz verloren geht.

Daten der getrennten Isomeren von **8c-***:

$^1\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2):

8c-1: $\delta = 27.98$ (s);

8c-2: $\delta = 23.58$ (s; durch BOC-Rotamere verbreitert);

8c-3: 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis 1:1, Aufspaltung durch BOC-Rotamere), 1: $\delta = 29.39, 24.81, J_{\text{P}, \text{P}'} = 27.4$ Hz,

2: $\delta = 29.59, 24.96, J_{\text{P}, \text{P}'} = 27.4$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2):

8c-1: $\delta = 1.31$ (s; 9 H, etwas breit, BOC), 2.48 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz; 3 H, P-CH₃, erstes BOC-Rotameres), 2.56 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz; 3 H, P-CH₃, etwas breit, zweites BOC-Rotameres), 2.6 - 3.7 (m; 6 H, CH, CH₂), 7.5 - 7.8 (m; 10 H, Ph);

8c-2: $\delta = 1.36$ (s; 9 H, etwas breit, BOC), 2.23 (d, $J_{\text{P,H}} = 10.8$ Hz; 3 H, P-CH₃, erstes BOC-Rotameres), 2.2 (3 H, P-CH₃, sehr breit, zweites BOC-Rotameres), 2.6 - 3.7 (m; 6 H, CH, CH₂), 7.5 - 7.8 (m; 10 H, Ph);

8c-3: $\delta = 1.35$ (s; 9 H, etwas breit, BOC), 2.26 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.1$ Hz; 3 H, P-CH₃, kaum verbreitert), 2.52 (d, $J_{\text{P,H}} = 11.7$ Hz; 3 H, P-CH₃, kaum verbreitert), 2.6 - 3.7 (m; 6 H, CH, CH₂), 7.6 - 7.9 (m; 10 H, Ph).

Drehwerte:

8c-1: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +82^\circ$ ($c = 1.13$ in CH_2Cl_2);

8c-2: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +37^\circ$ ($c = 0.25$ in CH_2Cl_2);

8c-3: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +70.5^\circ$ ($c = 0.39$ in CH_2Cl_2).

3.4. Abspaltung der Liganden:

(PR,3R,4R,P'R)-1-'Butyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-1**);

(PS,3R,4R,P'S)-1-'Butyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-2**);

(PR,3R,4R,P'S)-1-'Butyloxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin (**4c-3**):

Die Darstellung eines optisch reinen Liganden soll als Beispiel dienen. Die anderen Isomeren werden genauso dargestellt.

0.5 g (0.64 mmol) **8c-3** werden in 10 ml H_2O und 15 ml Toluol suspendiert und mit 425 mg (6.4 mmol) KCN versetzt. Es

wird bei Raumtemp. 16 h (über Nacht) gerührt. Das Toluol wird abgetrennt und die Wasserphase noch 2 mal mit je 10 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden über MgSO_4 getrocknet, über Kieselgur filtriert und im Vakuum abgezogen. Man erhält 268 mg (0.63 mmol, 99% der Theorie) **4c-3** als fast farbloses, trübes Öl.

^{31}P -NMR (CD_3OD):

4c-1: $\delta = -28.65$ (s);

4c-2: $\delta = -29.03$ (s);

4c-3: $\delta = -28.5$ bis -29.5 (m).

Drehwerte:

4c-1: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 101.2^\circ$ ($c = 2.5$ in CH_2Cl_2);

4c-2: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 49.4^\circ$ ($c = 2.0$ in CH_2Cl_2);

4c-3: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 81.6^\circ$ ($c = 5.1$ in CH_2Cl_2).

3.5. Die Darstellung der Rhodiumkomplexe

3.5.1. [(P(R),3(R),4(R),P'(S))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P'] (1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (**19c-3**)

Alle drei isomeren Komplexe werden nach derselben Methode präpariert. Die Synthese dieses Isomers steht stellvertretend für die anderen (**19c-1,2** und **20c-3**).

0.26 g (0.61 mmol), über Nacht i. Vak. getrocknetes **4c-3**, werden in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.25 g (0.6 mmol) [(COD)₂Rh]BF₄ versetzt¹⁹⁹). Es entsteht sofort eine gelbrote Lösung. Diese wird über Kieselgur gefrittet. Dann wird das CH₂Cl₂ abgezogen und die Verbindung über Nacht im Vakuum getrocknet. Laut Analyse und ¹H-NMR enthält der Komplex 1.5 Äquivalente CH₂Cl₂. IR (KBr): 1690 (C=O) cm⁻¹; 1435 (P-Ph) cm⁻¹; 1390 (P-Me) cm⁻¹; BF₄ = breite Bande zwischen 1000 und 1150 cm⁻¹.

C₃₁H₄₃BF₄NO₂P₂Rh·1.5 CH₂Cl₂ (798.25)

Ber. C 46.43 H 5.52 N 1.67

Gef. C 46.70 H 5.98 N 1.85

Eine alternative Methode der Aufarbeitung, die den Komplex CH₂Cl₂-frei und in sehr feinkristalliner Form liefert, verfährt wie folgt:

Nach dem Abziehen des CH₂Cl₂ wird der feste Rückstand mit 1 ml Methanol aufgenommen. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt. Der Rhodiumkomplex wird nun mit 20 ml vorgekühltem, argongesättigtem Diethylether unter starkem Rühren ausgefällt. Der Festkörper wird abgefrittet und über Nacht i. Vak. getrocknet. Der auf diese Weise dargestellte Kom-

plex enthält laut Analyse und ^1H -NMR wechselnde Anteile von Diethylether, Methanol und COD.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2):

19c-1: Konfiguration ($\text{P}(\text{S}), 3(\text{R}), 4(\text{R}), \text{P}'(\text{S})$); Aufspaltung der Boc-Rotameren nicht zu erkennen.

$\delta = 21.11$ (d, $J_{\text{Rh}, \text{P}} = 151.6$ Hz);

19c-2: Konfiguration ($\text{P}(\text{R}), 3(\text{R}), 4(\text{R}), \text{P}'(\text{R})$); Aufspaltung durch Boc-Rotamere (Intensitätsverh. 1:1):

$\delta_1 = 18.00$ (d, $J_{\text{Rh}, \text{P}} = 147.8$ Hz);

$\delta_2 = 17.70$ (d, $J_{\text{Rh}, \text{P}} = 147.6$ Hz)

19c-3: Konfiguration ($\text{P}(\text{R}), 3(\text{R}), 4(\text{R}), \text{P}'(\text{S})$); Aufspaltung durch Boc-Rotamere (Intensitätsverh. 1:1): 2 AB-Systeme:

1: $\delta_{\text{P}(\text{a})} = 23.75$, $\delta_{\text{P}(\text{b})} = 20.48$, $J_{\text{P}(\text{a}), \text{P}(\text{b})} = 12.4$ Hz,

$J_{\text{P}(\text{a}), \text{Rh}} = 143.4$ Hz, $J_{\text{P}(\text{b}), \text{Rh}} = 153.9$ Hz.

2: $\delta_{\text{P}'(\text{a})} = 24.07$, $\delta_{\text{P}'(\text{b})} = 20.17$, $J_{\text{P}'(\text{a}), \text{P}'(\text{b})} = 12.4$ Hz,

$J_{\text{P}'(\text{a}), \text{Rh}} = 143.9$ Hz, $J_{\text{P}'(\text{b}), \text{Rh}} = 153.4$ Hz.

3.5.2. [$\text{P}(\text{R}), 3(\text{R}), 4(\text{R}), \text{P}'(\text{S})$]-1- t -Butoxycarbonyl-3,4-bis(benzylphenylphosphino)pyrrolidin-P, P] (1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (20c-3)

Die Darstellung erfolgt analog der Verbindung 19c-3. Laut Analyse und ^1H -NMR enthält der Komplex 1 Äquivalent CH_2Cl_2 . IR (KBr): 1690 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ; 1435 ($\text{P}-\text{Ph}$) cm^{-1} ; 1385 ($\text{P}-\text{Me}$) cm^{-1} ; BF_4 = breite Bande zwischen 1000 und 1150 cm^{-1} .

$\text{C}_{43}\text{H}_{51}\text{BF}_4\text{NO}_2\text{P}_2\text{Rh}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (950.5)

Ber. C 55.60 H 5.62 N 1.47

Gef. C 55.80 H 5.98 N 1.43

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nur bezüglich der Rhodium-P-Kopplungen aufgelöst. Die anisochronen P-Atome sind ent-

sprechend ihren chemischen Verschiebungen sehr ähnlich. Die P,P-Kopplungskonstanten sind ungefähr null. Nur die Aufspaltung der zwei Rotameren ist noch zu sehen. Das Spektrum besteht aus zwei Pseudodoublets.

1: $\delta_1 = 26.85$, (d), $J_{P(a),P(b)} = 0$ Hz, $J_{P,Rh} = 144$ Hz.

2: $\delta_2 = 26.55$, (d), $J_{P(a),P(b)} = 0$ Hz, $J_{P,Rh} = 143$ Hz.

3.6. Weitere Phosphorderivate von Pyrphos

3.6.1. 3(R),4(R)-Bis(methyl-phosphino)pyrrolidin 5a-*

3 g (6.3 mmol) 1a·HCl werden nach der oben beschriebenen Methode zu 4a-* umgesetzt. Direkt nach der Titration mit Methyljodid und der Abtrennung des Kaliumüberschusses werden der THF-Lösung 0.66 g zerdrücktes Lithium zugesetzt. Es wird beschallt. Die Lösung färbt sich zögernd gelb. Nach 4 - 5 Stunden Beschallzeit, besitzt die Lösung eine tiefblaugrüne Farbe. Über Nacht wird die Lösung ohne Beschallung mit Lithium bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird vom Lithiumüberschuß abgedrückt und mit Wasser protoniert. Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Den öligen Rückstand extrahiert man drei mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 . Die CH_2Cl_2 -Phasen werden über Kieselgel filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt 1 g eines farblosen Öls. Dieses wird, wie für die Verbindungen 4a-* beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 0.8 g eines farblosen Öls. Laut $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum besteht es zu 55 % aus der gewünschten Verbindung 5a-*. Sie ist im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum an dem typischen Signalmuster der drei Isomeren leicht zu charakterisieren. Eine Abspaltung von Methylgruppen, die zu den Verbindungen 2a-* führen würde, ist nicht zu erkennen

(keine Signale im Bereich von -41 ppm). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CD_2Cl_2):

1: $\delta_1 = -74.38$ (s). 2: $\delta_2 = -77.66$ (s). 3: $\delta_3 = -74.29$,
-78.20 (Quartett der C_1 -symm. Verbindung) $J_{\text{P,P}} = 8.7$ Hz.

3.6.2. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-3,4-bis(methyl-phenyl-phosphino)pyrrolidin-P,P']dioxid **16c-3**

0.31 g (0.75 mmol) **4c-3** werden an Luft in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 10 ml Wasser und 10 ml 30 %iger H_2O_2 über Nacht gerührt. Die CH_2Cl_2 -Phase wird in einem Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird zwei mal mit je 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt **16c-3** als farbloses, schuppiges Pulver in quantitativer Ausbeute.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): Vom AB-System sind nur noch zwei Signale aufgelöst. $\delta_1 = 40.22$; $\delta_2 = 40.59$ ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.5 - 3.2$ (m) 2 H (CH), 3.2 - 3.4 (m) 4 H (CH_2), 7.2 - 7.9 (m) 15 H (Ph).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{P}_2$ (447.5) Ber. C 61.74 H 6.98 N 3.13

Gef. C 61.34 H 7.13 N 3.08

3.6.3. (P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-3,4-bis(cyclohexyl-phosphino)pyrrolidin-P,P']dioxid **17c-3**

0.34 g (0.74 mmol) **17c-3** werden in 30 ml Methanol gelöst, mit 200 mg Pd/C versetzt und bei 50 bar Wasserstoffdruck über Nacht auf 80 - 90°C erhitzt. Die resultierende farblose Lösung wird vom Festkörper abfiltriert. Nach dem Abziehen des Methanols verbleiben 0.30 g eines farblosen Öls. Davon konnte keine korrekte Analyse erhalten werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung sind die Signale der Phenylgruppen stark reduziert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CD_3OD zeigt einen breiten Peak von 43 - 44.5 ppm.

3.6.4. [(P(R),3(R),4(R),P'(S))-1-*t*-Butoxycarbonyl-3,4-bis(methyl-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P'](1,5-cyclooctadien)palladium-bistetrafluoroborat (18c-*)

0.50 g (0.64 mmol) 8c-3 werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 0.08 ml (0.65 mmol) COD und 0.25 g (1.3 mmol) AgBF_4 versetzt und über Nacht gerührt. Die schwachgelbe Lösung wird vom hellgelben Bodensatz abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 425 mg eines hellgelben Pulvers. Dieses wird 4 mal mit je 10 ml Diethylether digeriert. Der Ether wird jeweils abdekantiert. Der feste Rückstand wird über Nacht i. Vak. getrocknet. 0.38 g (0.47 mmol) 25c-3 verbleiben als hellgelbes Pulver. IR (KBr):

1437(P-Ph) cm^{-1} , 1685 (C=O) cm^{-1} , 1100 (BF_4^-) cm^{-1} (breit). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): AB-System nicht mehr aufgelöst. Nur zwei Signale zu erkennen: $\delta_1 = 40.00$; $\delta_2 = 37.51$. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.39$ (s) 9 H (Boc), 1.6 - 4.2 [6 H (CH_3), 2 H (CH), 4 H (CH_2), 8 H (COD)], 7.6 - 8.0 10 H (Ph).

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{F}_8\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (803.7) Ber. C 46.33 H 5.39 N 1.74
Gef. C 46.53 H 6.13 N 1.75

3.6.5. (P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-3,4-bis(allyl-phenylphosphino)pyrrolidin-diiodo-palladium (14a-*)

3.2 g (6.7 mmol) 1a-HCl werden in 75 ml THF suspendiert, mit 2.6 g (67 mmol) Kalium versetzt und bei 0°C beschallt. Nach vollzogener Spaltung werden zuerst 0.12 ml (0.67 mmol)

Wasser zugesetzt. Dann wird mit 1.1 ml (6.5 mmol) Allylbromid bis zur Entfärbung der Lösung titriert. Nach Zusatz von 5 ml Methanol werden alle flüchtigen Komponenten bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Das resultierende farblose Öl wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Filtration über Kieselgur von den unlöslichen Salzen gereinigt. Die farblose Lösung wird dann mit 1.9 g (6.7 mmol) $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ und 3.1 g (20.1 mmol) NaI versetzt und über Nacht gerührt. Eine hellgelbe Verbindung fällt aus. Durch Chromatographie des Gesamtgemisches läßt sich **14a**-* als Hauptfraktion abtrennen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2.4 g (3.3 mmol; 49 %, bezogen auf **1a**·HCl) **14a**-* als rotbraunes Pulver. Isomerenverteilung 1/1.7/2.8. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): δ = 31.15 (s); 29.61 (s); 1 AB-System 33.43, 27.31; $J_{\text{P,P}}$ = 25.7 Hz;

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{J}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ (727.6) Ber. C 36.32 H 3.74 N 1.92

Gef. C 36.68 H 4.48 N 1.64

3.6.6. (P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-3,4-bis((diphenylmethyl)-phenylphosphino)pyrrolidin-diiodo-palladium (**15a**-*)

Die Darstellung erfolgt analog zu **14a**-. Das feste Diphenylmethylbromid wird als THF-Lösung zugetropft. Die Ausbeute bezogen auf **1a**·HCl beträgt 30 %. Isomerenverteilung 1/0.5/1.3. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): δ = 41.25 (s); 41.18(s); 1 AB-System 49.31, 38.43; $J_{\text{P,P}}$ = 10.5 Hz;

$\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{J}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ (979.9) Ber. C 51.48 H 4.01 N 1.43

Gef. C 50.52 H 4.55 N 1.18

3.7. Komplexe der Verbindungen 2

3.7.1. [Bis((P(*R,S*),3(*R*),4(*R*),P'(*R,S*))-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidinium-P,P')-palladium]tetrachlorid (12a-*):

Zu 1.5 g (4.63 mmol) (2a-*)·HCl in 25 ml MeOH gibt man 681 mg (2.32 mmol) Na₂PdCl₄ und rührt über Nacht. Das ausgefallene NaCl wird von der hellgelben Lösung abgefrittet. Das Methanol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 10 ml H₂O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 1.66 g (2.01 mmol, 87%) an 12a-* als gelboranges Pulver. IR (KBr): 1430 (P-C(Ph)) cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₃OD): zwischen -50 und +50 keine Signale (Intensität auf zu viele Spezies verteilt). ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 1.5 - 2.2 (m; 4 H, CH), 2.3 - 4.0 (m; 8 H, CH₂), 7.5 - 8.5 (m; 20 H, Ph), dazu 4.8 (s; enthält H₂O).

C₃₂H₄₀Cl₄N₂P₄Pd (824.8) Ber. C 46.60 H 4.89 N 3.40

Gef. C 45.96 H 5.49 N 3.35

3.7.2. [((P(*R,S*),3(*R*),4(*R*),P'(*R,S*))-3,4-Bis(phenylphosphino)pyrrolidinium-P,P')-dichloro-palladium]chlorid (11a-*)·HCl

Methode 1:

Zu 1.5 g (4.63 mmol) (2a-*)·HCl in 25 ml MeOH gibt man 1.36 g (4.63 mmol) Na₂PdCl₄ und rührt über Nacht. Das ausgefallene NaCl wird von der hellgelben Lösung abgefrittet. Das Methanol wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 10 ml H₂O gewaschen und im HV getrocknet. Man erhält 1.93 g (3.84 mmol, 83%) an 11a-* als gelboranges Pulver.

Methode 2:

2 g (2.43 mmol) **12a**-* werden im 20 ml Methanol aufgenommen und mit 785 mg (2.43 mmol) **2a**-, gelöst in 10 ml Methanol versetzt. Die Aufarbeitung geschieht wie bei Methode 1. IR(KBr): 1425 (P-C(Ph)) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): Aufgrund der fluktuierenden P-H-Protonen war kein ^{31}P -NMR-Spektrum zu erhalten. ^1H -NMR (CD_3OD): δ = 1.3 - 2.1 (m; 2 H, CH), 2.3 - 4.1 (m; 4 H, CH_2), 7.2 - 8.3 (m; 10 H, Ph)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{NP}_2\text{Pd}$ (501.1) Ber. C 38.36 H 4.02 N 2.80

Gef. C 38.96 H 5.12 N 2.55

3.7.3. [Bis((P(*R,S*), 3(*R*), 4(*R*), P'(*R,S*))-1-*t*-Butoxycarbonyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P')-palladium]dichlorid (**12c**-*)

Zu 2 g (5.16 mmol) **2c**-* in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man 751 mg (2.58 mmol) $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ unter Rühren zu. Die Lösung färbt sich sofort orangegelb. Es wird noch über Nacht gerührt und dann im Vakuum zur Trockene abgezogen. Ausbeute an **12c**-*

2.41 g (2.53 mmol, 98% der Theorie). - IR (KBr): 1430

(P-C(Ph)), 1690 (C=O) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ = -12 bis -7 (sehr viele breite Resonanzen). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 0.8 - 2 (18 H, *t*-Butyl), 2 - 4 (m; 12 H, CH_2 , CH), 7 - 8 (m; 20 H, Ph), breite Linien, PH nicht zu erkennen.

$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}$ (952.1) Ber. C 52.98 H 5.72 N 2.94

Gef. C 52.61 H 5.43 N 2.79

3.7.4. $P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S)$ -1-*t*-Butoxycarbonyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin- P, P' -dichloro-palladium (**11c**-*)

Methode 1:

Zu 2.5 g (6.45 mmol) **2c**-* in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 1.88 g (6.45 mmol) $[Pd(COD)Cl_2]$ unter Rühren zu. Die Lösung färbt sich sofort orangegelb. Es wird noch über Nacht gerührt und dann im Vakuum zur Trockene abgezogen. Ausbeute an **11c**-* 3.60 g (6.40 mmol, 99%).

Methode 2:

Dieser Weg ist analog zu **11a**-. **12c**-* wird mit einem Äquivalent **2c**-* umgesetzt. Die Ausbeute ist quantitativ. IR (KBr): 1425 ($P-C(Ph)$), 1690 ($C=O$) cm^{-1} . Ein ^{31}P -NMR-Spektrum war aufgrund der fluktuierenden $P-H$ -Protonen nicht zu erhalten. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.36 (18 H, *t*-Butyl), 2 - 4 (m; 6 H, CH_2 , CH), 7 - 8 (m; 10 H, Ph), breite Linien, PH nicht zu erkennen.

$C_{21}H_{27}Cl_2NO_2P_2Pd$ (564.7) Ber. C 44.67 H 4.12 N 2.48

Gef. C 45.23 H 4.98 N 2.73

3.7.5. $(P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S))$ -1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-dichloro-platin (**21d**-*)

Zu 0.50 g (1.3 mmol) **2d**-* in 15 ml CH_2Cl_2 gibt man 478 mg (1.3 mmol) $[(COD)PtCl_2]$. Die Lösung färbt sich hellorange. Man rührt über Nacht und zieht im Vakuum CH_2Cl_2 und COD ab. Ausbeute 875 mg (1.25 mmol, 96% der Theorie) an **21d**-. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): kein Signal sichtbar. 1H -NMR

(CD₂Cl₂): δ = 2.5 - 3.0 (m; 2 H, CH), 3.0 - 4.0 (m; 4 H, CH₂), 7.0 - 8.2 (m; 10 H, Ph); 4.5 (s; 1 H, CH₂Cl₂).

C_{23.5}H₂₄Cl₃NOF₂Pt (699.9) Ber. C 40.33 H 3.46 N 2.00

Gef. C 40.56 H 3.72 N 2.15

3.7.6. [(P(*R,S*),3(*R*),4(*R*),P'(*R,S*))-1-Benzoyl-3,4-bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P'] (1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat (22d-*)

Die Darstellung erfolgt analog der von 21d-* aus 0.50 g (1.3 mmol) 2d-* und 530 mg (1.3 mmol) [(COD)₂Rh]BF₄. Ausbeute 992 mg (1.28 mmol, 99% der Theorie) 22d-* als braunes Pulver. IR (KBr): 1430 (P-C(Ph)), 1670 (C=O) cm⁻¹.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): kein Signal sichtbar. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.0 - 3.5 (m; Protonen von COD und Ligand), 7.0 - 8.2 (m; 10 H, Ph); 4.5 (s; 2 H, CH₂Cl₂).

C₃₂H₃₇BCl₂F₄NOF₂Rh (774.2) Ber. C 49.64 H 4.82 N 1.81

Gef. C 48.92 H 5.58 N 1.73

3.8. Die Addition von Michaelssystemen

3.8.1. Bis[(P(*R,S*),3(*R*),4(*R*),P'(*R,S*))-1-*t*-butoxycarbonyl-3,4-bis(2-cyanoethyl-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-palladium-dichlorid (24c-*)

2.0 g (2.1 mmol) 12c-* in 20 ml CH₂Cl₂ werden mit 21 mmol Acrylnitril versetzt und bei RT über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 24c-* in quantitativer Ausbeute. IR (KBr): 2180, 2240 (C≡N), 1690 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1390 (P-Alkyl) cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₃OD): δ = -16.7 (s; breit), 48.1 (s; breit), 20 - 24 (m), 47.6 (m). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.32 - 1.37 (m; 18 H,

^tButyl), 2.7 - 3.4 (m; 28 H, CH₂, CH), 7.55 - 7.89 (m; 20 H, Ph).

C₅₄H₆₆Cl₂N₆O₄P₄Pd (1164.4) Ber. C 55.70 H 5.71 N 7.22

Gef. C 55.58 H 6.82 N 7.11

3.8.2. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(2-cyanoethyl-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-diiodo-palladium (25c-*)

Zu 2.45 g (2.1 mmol) 24c-* gelöst in 20 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.60 g (2.1 mmol) [Pd(COD)Cl₂] und 0.95 g (6.3 mmol) NaI. Die Lösung färbt sich, ausgehend vom festen NaI dunkelgelb. Man rührt zwei Stunden und chromatographiert die Lösung über eine kurze Kieselgelsäule. NaI, NaCl und nicht umgesetzter Palladium-Chloro-Komplex werden von der Säule resorbiert. Von der resultierenden Lösung wird das CH₂Cl₂ abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Man erhält 3.30 g (4.0 mmol, 95 %) 25c-* als rotorangefarbenes Pulver. Die NMR-Daten der drei Isomeren werden bei der Beschreibung der Trennung angegeben. IR (KBr): 2180, 2240 (C≡N), 1690 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1385 (P-Alkyl) cm⁻¹.

C₂₇H₃₃J₂NO₂P₂Pd (825.7) Ber. C 39.27 H 4.03 N 1.70

Gef. C 38.87 H 3.77 N 1.62

3.8.3. Trennung der Isomeren 25c-1,2,3.

Die Trennung erfolgt analog der Verbindung 8c-*. Auch hier läuft das Gemisch der C₂-symmetrischen Verbindungen (25c-1,2) schneller als 25c-3. Der r_f-Wert ist 0.7. Aus der Chromatographie erhält man so die C₁-symmetrische Verbindung 25c-3 isomerenrein.

Aus der CH_2Cl_2 -Lösung der Verbindungen **25c-1,2** fällt **25c-1** als CH_2Cl_2 -Solvat, in Form gelber Nadeln isomerenrein aus. Die Kristalle verwittern durch CH_2Cl_2 -Verlust bei Raumtemperatur über Nacht. Von einem dieser Kristalle wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

25c-2 erhält man aus der Mutterlauge der C_2 -symmetrischen Verbindungen isomerenrein in Form roter, würfelförmiger Kristalle.

Wie aus Vorversuchen zu ersehen war, lassen sich **25c-1,2** auch auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten in Ethanol trennen. So ist **25c-1** mindestens zehnfach löslicher in Ethanol als **25c-2**.

Die Daten der getrennten Isomeren:

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2):

25c-1: Konfiguration (P(S),3(R),4(R),P'(S)); $\delta = 34.56$ (s);

25c-2: Konfiguration (P(R),3(R),4(R),P'(R)); $\delta = 37.78$ (s);

25c-3: Konfiguration (P(R),3(R),4(R),P'(S)); 2 AB-Systeme (Intensitätsverhältnis ungefähr 1:1, Aufspaltung durch Boc-Rotamere), 1: $\delta = 38.77, 32.64$, $J_{\text{P,P}} = 19.8$ Hz, 2: $\delta = 38.67, 32.73$, $J_{\text{P,P}} = 19.8$ Hz.

3.8.4. Bis[(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-*t*butoxycarbonyl-3,4-bis(2-(methoxycarbonyl)ethyl-phenylphosphino)-pyrrolidin-P,P']-palladium-dichlorid (**26c-***)

Darstellung analog **24c-*** aus **12c-*** und Acrylsäuremethylester. IR (KBr): 1690, 1730 (C=O), 1430 (P-C(Ph)), 1390 (P-Alkyl) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): $\delta = 31.06$ (s), 34.55 (s), 40 bis 50 (m; 2 Liniengruppen). ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.32 - 1.37$ (m; 18 H, *t*Butyl), 2.7 - 3.4 (m; 28 H, CH_2 , CH), 3.67 - 3.72 (m; 12 H, COOCH_3), 7.6 - 7.9 (m; 20 H, Ph).

$C_{58}H_{78}Cl_2N_2O_{12}P_4Pd$ (1296.5) Ber. C 53.73 H 6.06 N 2.16

Gef. C 53.24 H 6.51 N 1.98

3.8.5. [(P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(2-(methoxycarbonyl)ethyl-phenylphosphino)-pyrrolidin-P,P']-diiodo-palladium (27c-*)

Darstellung analog 24c-* aus 26c-* und [Pd(COD)Cl₂].

Chromatographisch verhalten sich die Isomeren wie die Acrylnitrilderivate. 27c-1 und 2 laufen auf Silicagel schneller als 27c-3. Die Trennung der C₂-Isomeren wurde nicht untersucht. IR (KBr): 1690, 1730 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1385 (P-Alkyl) cm⁻¹.

$C_{29}H_{39}I_2NO_6P_2Pd$ (919.8) Ber. C 37.87 H 4.27 N 1.52

Gef. C 37.94 H 4.55 N 1.48

³¹P{¹H}-NMR-Daten der Isomeren (CH₂Cl₂):

27c-1: Konfiguration (P(S), 3(R), 4(R), P'(S)); δ = 35.66 (s);

27c-2: Konfiguration (P(R), 3(R), 4(R), P'(R)); δ = 39.37 (s);

27c-3: Konfiguration (P(R), 3(R), 4(R), P'(S)); 1 AB-System (keine Aufspaltung durch Boc-Rotamere sichtbar), δ = 39.57, 32.71, J_{P,P} = 23.6 Hz.

3.9. Umsetzungen mit Epoxiden

3.9.1. Bis[(P(R,S), 3(R), 4(R), P'(R,S))-1-^tbutoxycarbonyl-3,4-bis(2-hydroxycyclopentyl-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-palladium-dichlorid (28c-*)

Die Darstellung erfolgt analog 24c-* aus 12c-* und Cyclopentenoxid. Das Produkt enthält 2 mol CH₂Cl₂.

IR (KBr): 3400 - 3500 (O-H), 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)),
 1390 (P-Alkyl) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): Keine Signale. ^1H -NMR
 (CD_2Cl_2): nicht deutbares sehr komplexes Spektrum.
 $\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd}$ (1458.5) Ber. C 52.71 H 6.22 N 1.92
 Gef. C 53.46 H 6.37 N 2.28

3.9.2. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-*t*-Butyloxycarbonyl-
 3,4-bis(2-hydroxycyclopentyl-phenylphosphino)-
 pyrrolidin-P,P']-dichloro-palladium (41c-*)

Die Darstellung erfolgt analog 8c-* aus 28c-* und einem
 Äquivalent CODPdCl_2 .

IR (KBr): 3400 - 3500 (O-H), 1690 (C=O), 1430 (P-C(Ph)),
 1390 (P-Alkyl) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): Keine Signale. ^1H -NMR
 (CD_2Cl_2): nicht deutbares sehr komplexes Spektrum.
 $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ (747.0) Ber. C 51.46 H 6.07 N 1.88
 Gef. C 50.93 H 5.88 N 1.59

3.9.3. Bis[(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-*t*-butoxycarbonyl-
 3,4-bis((S)-2-hydroxypropyl)-phenylphosphino)pyr-
 rolidin-P,P']-palladium-dichlorid (29c-*)

Die Darstellung erfolgt analog 28c-* aus 12c-* und (S)-
 Propenoxid. Das Produkt enthält 2 mol CH_2Cl_2 . IR (KBr):
 3400 - 3500 (O-H), 1690 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1385
 (P-Alkyl) cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3OD): Keine Signale. ^1H -NMR
 (CD_2Cl_2): nicht deutbares, sehr komplexes Spektrum.
 $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{Pd}$ (1184.4) Ber. C 54.76 H 6.64 N 2.37
 Gef. C 54.36 H 6.82 N 2.31

3.9.4. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(((S)-2-hydroxypropyl)-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-dichlorid-palladium (30c-*)

Zu 3g (3.1 mmol) 29c-*, gelöst in 20 ml CH₂Cl₂ werden 0.72g CODPdCl₂ gegeben. Nach einstündigem Rühren wird das CH₂Cl₂ i. Vak. entfernt. Das resultierende rotbraune Pulver wird 14 Stunden i. Vak. getrocknet. Es werden 2.1g (99%) der Verbindung 30c-* isoliert. IR (KBr): 3400 - 3500 (O-H), 1690 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1390 (P-Alkyl) cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₃OD): Keine Signale. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): nicht deutbares sehr komplexes Spektrum.

C₂₇H₃₉Cl₂NO₄P₂Pd (680.9) Ber. C 47.63 H 5.77 N 2.06

Gef. C 47.54 H 5.98 N 2.02

3.9.5. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S))-1-^tButoxycarbonyl-3,4-bis(((S)-2-hydroxypropyl)-phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-diiodo-palladium (31c-*)

Zu 2.1 g (3.0 mmol) 30c-* gelöst in 20 ml CH₂Cl₂ wird 1 g NaI gegeben. Man rührt 24 Stunden. Die CH₂Cl₂-Lösung wird vom NaI/NaCl durch Chromatographie auf einer kurzen Silicagelsäule abgetrennt. Es läuft nur der Diiodo-Komplex. Die Dichloro-Verbindung wird von der Säule zurückgehalten. Von der Lösung wird das CH₂Cl₂ i. Vak. entfernt. Das resultierende braune Pulver wird 14 Stunden i. Vak. getrocknet. Es werden 2.5 g (99%) der Verbindung 31c-* isoliert. IR (KBr): 3400 - 3500 (O-H), 1690 (C=O), 1435 (P-C(Ph)), 1385 (P-Alkyl) cm⁻¹. ³¹P-NMR (CD₃OD): Keine Signale. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): nicht deutbares sehr komplexes Spektrum.

C₂₇H₃₉I₂NO₄P₂Pd (863.8) Ber. C 37.54 H 4.55 N 1.62

Gef. C 37.48 H 4.62 N 1.59

3.10. Versuche zum Ringschluß

3.10.1. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S)-3,4-Bis(allyl-phenyl-phosphino)pyrrolidin)-P,P'] (1,2-Diaminoethan-N,N')palladium-diiodid **33a**-*

Zu 1 g (1.37 mmol) **14a**-* gelöst in 15 ml CH₂Cl₂ werden 0.1 ml (1.4 mmol) 1,2-Diaminoethan gegeben. Die Lösung färbt sich braungelb. Sie wird über Kieselgur gefrittet. Das CH₂Cl₂ wird entfernt und die Verbindung i. Vak. getrocknet. Es resultieren 0.95 g **33a**-. Ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum war auf Grund der fluktuierenden N-H-Protonen nicht zu erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum war für eine Interpretation zu kompliziert.

C₂₄H₃₅J₂N₃P₂Pd (787.7) Ber. C 36.60 H 4.48 N 5.33

Gef. C 35.99 H 4.33 N 5.24

3.10.2. [(P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S)-3,4-bis(allyl-phenyl-phosphino)pyrrolidin-P,P')[(P(R,S),3(R),4(R),-P'(R,S)-3,4-(phenylphosphino)pyrrolidin)-P,P']-palladium-diiodid **34c**-*

Zu 1 g (1.37 mmol) **14a**-* werden 0.53 g (1.37 mmol) **2c**-* in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst gegeben. Die Lösung färbt sich rotbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels resultiert **34c**-* in quantitativer Ausbeute. Ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnte auf Grund der fluktuierenden P-H-Protonen nicht erhalten werden. Das ¹H-NMR-Spektrum war für eine Interpretation zu kompliziert. IR (KBr): 1430 (P-Ph) cm⁻¹, 2240 (P-H) cm⁻¹ (breit), 1690 (C=O) cm⁻¹.

C₄₃H₅₄I₂N₂O₂P₄Pd (1115.0) Ber. C 46.32 H 4.88 N 2.51

Gef. C 46.02 H 4.55 N 2.48

3.10.3. N,N'-Diallyl-1,2-diaminoethan 35.

5 ml (58.0 mmol) Dibromethan und 50 ml (0.7 mol) Allylamin werden über Nacht rückflußgekocht. Sodann wird das überschüssige Allylamin abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit 2N-Natronlauge digeriert. Dabei bildet sich eine ölige Phase. Es wird dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Von der über MgSO_4 getrockneten organischen Phase wird der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. Im Ölpumpenvakuum geht 35 bei 51 - 52°C als farblose Flüssigkeit über. $^1\text{H-NMR}$ (neat): $\delta = 1.17$ (s) 2 H (NH), 2.62 (s) 4 H (CH_2 -Ethylenbrücke), 3.16 - 3.22 4 H (m) ($\text{C}=\text{CH}_2$ -N), 5.01 - 5.17 4 H (m) ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$), 5.19 - 5.90 2 H (C=CH-). Die Substanz wurde spektroskopisch sauber eingesetzt.

3.10.4. [(N,N'-Diallyl-1,2-diaminoethan)-N,N']-dichloropalladium 36

Zu 2 g (7.0 mmol) $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ in 20 ml CH_2Cl_2 werden 0.88 g 35 zugegeben. Das CH_2Cl_2 wird i. Vak. entfernt und der Rückstand über Nacht i. Vak. getrocknet. Es resultieren 2.1 g (6.8 mmol; 97 %) 36 als hellgelbes Pulver.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ (315.5) Ber. C 30.26 H 5.08 N 8.82

Gef. C 29.86 H 4.34 N 8.66

3.10.5. [(N,N'-Diallyl-1,2-diaminoethan)-N-N']
 [P(R,S),3(R),4(R),P'(R,S)-1-^tbutoxy-3,4-
 bis(phenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-palladium-
 dichlorid 37c-*

Zu 1 g (3.2 mmol) 36 werden 1.23 g (3.2 mmol) 2c-* in 15 ml Methanol gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Nach einer Woche Rühren wird über Kieselgur filtriert und das Methanol abgezogen. 1.98 g (2.7 mmol) (37c-*) resultieren als rotgelbes Pulver. IR (KBr): 1434 (P-Ph) cm^{-1} , 1693 (C=O) cm^{-1} , 1394 (P-Alkyl) cm^{-1} . Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte auf Grund der Fluktuationen der N-H-Protonen nicht erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert als Methanolsolvat.

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (737.0) Ber. C 48.89 H 6.43 N 5.70

Gef. C 48.33 H 6.50 N 5.75

3.10.6. Radikalische Addition an die P-H-Bindung

1 g (1.1 mmol) 34c-* werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 10 mol% AIBN versetzt und über Nacht im Autoklaven auf 80°C gehalten. Von der resultierenden hellgelben Lösung wird das CH_2Cl_2 entfernt und die Verbindung über Nacht bei 50 - 60°C i.Vak. von allen flüchtigen Bestandteilen gereinigt. Man erhält 0.98 g eines hellgelben Pulvers. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt viele, eng benachbarte Resonanzen zwischen 35 und 25 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum ist sehr kompliziert. Im IR-Spektrum (KBr), ist die P-H-Bande bei 2240 cm^{-1} verschwunden. Dafür existiert eine starke Bande bei 1390 cm^{-1} . Die C=O-Schwingung liegt unverändert bei 1690 cm^{-1} .

$\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Pd}$ (932.1) Ber. C 55.41 H 5.84 N 3.01

Gef. C 55.39 H 5.52 N 2.83

3.11. Hochmolekulare Katalysatoren

3.11.1. Cyanursäuretris[(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin] (38):

210 mg (1.14 mmol) Cyanurchlorid und 1.63 g (3.43 mmol) 1a·HCl werden in 5 ml Pyridin gelöst und bei 100°C über Nacht gerührt. Die schwarze Lösung wird 5 mal mit je 10 ml 2N-HCl und 3 mal mit je 10 ml H₂O gewaschen und anschließend in CH₂Cl₂ über eine Säule mit basischem und zum Schluß über eine Säule mit sauerem Aluminiumoxid chromatographiert. Beide Säulen waren vorher mit einer Methanolaufschlammung des Aluminiumoxids gefüllt worden. Nach dem Abziehen des CH₂Cl₂ im Vakuum und trocknen im HV erhält man 250 mg (16% der Theorie) 38 als farbloses Pulver. ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = -12.29 (s).

C₈₇H₇₈N₆P₆ (1393.5) Ber. C 74.99 H 5.64 N 6.03

Gef. C 74.26 H 5.81 N 5.97

3.11.2. μ-{Cyanursäuretris[(3*R*,4*R*)-3,4-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin]-P¹, P², P³, P⁴, P⁵, P⁶}-tris[(1,5-cyclooctadien)rhodium]-tris(tetrafluoroborat) (39):

250 mg (0.18 mmol) 38 in 10 ml CH₂Cl₂ werden mit 220 mg (0.54 mmol) (COD)₂RhBF₄ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Et₂O aus MeOH umgefällt. Man erhält 335 mg (78% der Theorie) 39 als gelbes Pulver, das noch 1.5 mol

CH_2Cl_2 enthält. ^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 34.62$ (d, $J_{\text{P,Rh}} = 149.0$ Hz).

$\text{C}_{11.2} \text{H}_{11.7} \text{B}_3 \text{Cl}_3 \text{F}_{1.2} \text{N}_6 \text{P}_6 \text{Rh}_3$ (2414.6)

Ber. C 55.96 H 4.88 N 3.48

Gef. C 55.60 H 5.08 N 3.66

3.12. Durchführung der Katalyseversuche

3.12.1. Hydrierung der C=C-Bindung

Druckhydrierungen:

Das abgewogene Substrat wird in einen Rührautoklaven von 50 oder 80 ml Fassungsvermögen eingefüllt und mit dem an Luft abgewogenen Katalysator versetzt. Rückstände in den Wiegegefäßen werden portionsweise mit Methanol in den Autoklaven gewaschen. Danach wird der Autoklav bis zu einer vorgegebenen Marke mit Methanol aufgefüllt und verschlossen. Unter Rühren wird nun der Inhalt 3 - 4 mal entgast. Dabei wird zwischendurch, über ein parallel geschaltetes Manometer, auf Konstanz des Methanolpartialdrucks geprüft, um sicher alle Sauerstoffspuren zu entfernen. Die Prozedur des Entgasens ist sehr sorgfältig durchzuführen. Geringste O_2 -Spuren verfälschen die kinetischen Daten drastisch.

Nun wird über eine wasserstoffgespülte Kupferleitung der jeweilige Wasserstoffdruck eingestellt und der Magnetrührer gestartet. Dabei ist auf möglichst gleichmäßiges Rühren zu achten. Der Rührfisch darf nicht "springen". Zwischen der Oberfläche der Heizplatte und dem Autoklavenboden wird ein Abstand von 2 - 3 mm gehalten. Dadurch lassen sich Temperaturschwankungen möglichst gering halten. Die Hydrierung wird an Hand des Wasserstoffverbrauchs in Relation zur Zeit

verfolgt. Bei der Einwaage sind die Parameter so zu wählen, daß der Druckabfall einen gut überblickbaren Bereich auf der Manometerskala überstreicht. Die Ablesegenauigkeit dieser Skala beträgt, nach einiger Übung 0.25 bar. Die Zeit wird mit einer Stoppuhr gemessen.

Bei Katalysen mit in situ bereiteten Katalysatoren werden der Rhodiumkomplex und Phosphan zuvor getrennt abgewogen. Alle anderen Arbeitsschritte sind gleich.

Zur Aufarbeitung wird im Fall des Zimtsäureesters das Methanol abgezogen, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und über eine Silicagelsäule chromatographiert. Der kationische Rhodiumkomplex läuft unter diesen Bedingungen sehr langsam und kann so leicht abgetrennt werden. Von der farblosen Produktlösung wird der Ether abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

Zur Aufarbeitung der Zimtsäureprodukte wird der Methanollösung 1 ml 0.1 N HCl zugesetzt. Dann werden die flüchtigen Betandteile im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in möglichst wenig verdünnter Natronlauge aufgenommen. Die Lösung wird zuerst dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 und dann dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert und so vom Katalysator befreit. Die klare, farblose Lösung wird nun mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt das Produkt in Form einer milchigen Suspension aus. Es wird dreimal mit je 15 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Dann wird der Essigester im Rotationsverdampfer abgezogen und der farblose Rückstand i. Vak. getrocknet. Die Ausbeute war in allen Fällen quantitativ. Der Umsatz mit Wasserstoff wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die optische Ausbeute wird durch Vergleich der spezifischen Drehung, $[\alpha]_D^{22}$ des Produktes, mit den folgenden Literaturwerten bestimmt.

α -Acetamidozimtsäure: +47.4 ($c = 1$ in 95% EtOH) ²⁰⁰),
 α -Acetamidozimtsäuremethylester: +15.9 ($c = 2.01$ in 95%
 EtOH) ²⁰¹).

Hydrierungen bei 1 und 2 bar.

Aus Gründen des Sauerstoffausschlusses werden diese Reaktionen ebenfalls in den Edelstahlautoklaven, nach der oben geschilderten Methodik durchgeführt. Bei Normaldruck wird der Wasserstoffverbrauch über eine kalibrierte Gasburette mit Niveaugefäß verfolgt. Bei 2 bar wird der Druck über ein Feinregulierventil konstant gehalten. Gemessen wird das nachgefüllte Wasserstoffvolumen pro Zeiteinheit. Alle Schlauchverbindungen werden sehr kurz gehalten. Längere Strecken werden durch Kupferrohre überbrückt. Der Wasserstoff wird in jedem Fall mit einer Reinheit von 99.999 verwendet. Die Aufarbeitung der Produktlösungen geschieht wie oben.

3.12.2. Hydrierung der C=O-Bindung

Der Katalysator wird in ein Schlenkrohr eingewogen und mit dem Keton, dem Lösungsmittel und der Base versetzt. Nach kurzem Rühren wird die Lösung unter Argon in einen Autoklaven gegossen, 3 mal evakuiert und mit 1 atm Argon gesättigt ²⁰²). Dann werden ca. 50 atm Wasserstoff aufgepreßt und der Ansatz für die Reaktionszeit bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in Et₂O über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Kolonne chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum bei einer Temperatur von < 40°C destilliert. Die Ausbeute ist etwa 98%. Der Hydrier-

grad wird vor der Destillation durch ein ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Die optische Ausbeute wird durch Messung der Drehung mit einem Polarimeter bestimmt. Der Hydriergrad wird durch ^1H -NMR-Spektroskopie nach der Destillation bestimmt. Im Fall des 1-Phenylethanolts werden die Meßwerte bei unvollständiger Hydrierung gemäß der Korrektur von Brunner²⁰³⁾ berichtigt. Weitere experimentelle Daten und die verwendeten Referenzdrehwerte sind in der Tabelle 11 angegeben.

3.13. Röntgenstrukturanalysen

3.13.1. Röntgenstrukturbestimmung von [(3*R*,4*R*)-1-Benzyl-3,4-bis(diphenylphosphino)pyrrolidin-P,P']-1,5-cyclo-octadien-rhodium-tetrafluoroborat (**32b**)

32b wurde aus MeOH/H₂O kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.4·0.3·0.2 mm³ auf einen Glasfaden geklebt.

Kristalldaten. C₄₃H₄₅BF₄NP₂Rh, M = 827.5, Raumgruppe P2₁, a = 1113.0(6), b = 1592.6(4), c = 1144.7(6) pm, β = 104.11(5); V = 1.968(2) nm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.40 g·cm⁻³, μ (Mo-Kα) = 5.49 cm⁻¹.

Datensammlung und Auswertung. Nicolet-R3-Diffraktometer Meßtemperatur 30°C, Ω-Scan, 2θ-Bereich 4 - 50°, Scangeschwindigkeit 4 - 30 °/min ((Minimum bei I < 400, Maximum bei I > 3000 counts/sec), Scanbreite 1.2°, 9812 Reflexe gemessen, zu 6308 unabhängigen gemittelt, davon 5252 beobachtet [I > 2σ(I)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 391 Messungen im -Scan.

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 164 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige

Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.1142$,
 $R_w = 0.1076$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0009 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $3 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$.

3.13.2. Röntgenstrukturbestimmung von

$[(P(S), 3(R), 4(R), P'(S))\text{-}1\text{-}t\text{-butyloxycarbonyl-3,4-}$
 $\text{bis(methylphenylphosphino)pyrrolidin-P,P'}]\text{-}$
 $\text{diiodo-palladium (8c-1)}$

8c-1 wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.4 \cdot 0.2 \cdot 0.03 \text{ mm}^3$ auf einen Glasfaden geklebt.

Kristalldaten. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd}$, $M = 757.7$, Raumgruppe $P2_1$, $a = 984.0(7)$, $b = 1201.8(7)$, $c = 1293.1(9) \text{ pm}$, $\beta = 96.94(6)^\circ$; $V = 1.518(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 27.37 \text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung und Auswertung. Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C , Ω -Scan, 2θ -Bereich $4 - 50^\circ$, Scangeschwindigkeit $16^\circ/\text{min}$, Scanbreite 5° , 6585 Reflexe gemessen, zu 4262 unabhängigen gemittelt, davon 2590 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur für ein dünnes Plättchen $\{2,0,1\}$ anhand von 360 Messungen im ω -Scan.

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 125 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.0590$, $R_w = 0.0533$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$.

3.13.3. Röntgenstrukturbestimmung von

$[(P(S), 3(R), 4(R), P'(S))-1\text{-}t\text{-butyloxycarbonyl-3,4-bis}((2\text{-cyano-ethyl})\text{-methylphenylphosphino})\text{pyrrolidin-P,P'}]\text{-diiodo-palladium (25c-1)}$

25c-1 wurde aus CH_2Cl_2 kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.4 \cdot 0.4 \cdot 0.5 \text{ mm}^3$ auf einen Glasfaden geklebt. Es kristallisiert als CH_2Cl_2 -Solvat.

Kristalldaten. $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$, $M = 938.6$, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1059.0(4)$, $b = 1514.3(5)$, $c = 1156.2(4) \text{ pm}$, $\beta = 99.45(3)$, $V = 1.829(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 24.31 \text{ cm}^{-1}$.

Datensammlung und Auswertung. Nicolet-R3-Diffraktometer Meßtemperatur -80°C , Ω -Scan, 2θ -Bereich $4 - 50^\circ$, Scangeschwindigkeit $6 - 30^\circ/\text{min}$, Scanbreite 1.2° , 6399 Reflexe gemessen, zu 3303 unabhängigen gemittelt, davon 3261 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$].

Strukturanalyse und Verfeinerung. Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 171 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmäßige Sechsecke, H-Atome in berechneten Lagen, $R = 0.0398$, $R_w = 0.0428$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $0.76 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$.

Tabelle 12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 32b

	x	y	z	U
Rh(1)	8168(1)	5000	2631(1)	30(1)*
P(1)	9079(3)	5061(4)	1017(3)	39(1)*
C(1)	7908(9)	5562(5)	-1297(9)	49(4)
C(2)	7174	5460	-2464	54(5)
C(3)	6721	4667	-2863	53(5)
C(4)	7001	3976	-2096	63(5)
C(5)	7735	4078	-929	54(5)
C(6)	8188	4871	-529	31(3)
C(7)	10802(11)	4036(9)	208(8)	62(5)
C(8)	11791	3474	397	77(6)
C(9)	12316	3172	1553	83(7)
C(10)	11850	3432	2520	82(7)
C(11)	10860	3994	2331	44(4)
C(12)	10336	4296	1176	42(4)
P(2)	9307(4)	6179(3)	3274(3)	35(1)*
C(13)	9575(7)	6428(8)	5735(10)	57(5)
C(14)	10190	6388	6951	63(5)
C(15)	11428	6139	7288	62(5)
C(16)	12051	5930	6409	59(5)
C(17)	11436	5970	5192	40(4)
C(18)	10198	6219	4856	37(4)
C(19)	7259(9)	7201(7)	2362(10)	43(4)
C(20)	6614	7960	2219	76(6)
C(21)	7188	8687	2765	94(8)
C(22)	8408	8656	3453	100(8)
C(23)	9054	7897	3596	68(6)
C(24)	8480	7170	3051	40(4)
C(25)	11281(13)	7022(10)	2285(13)	34(4)
C(26)	10438(14)	6258(11)	2398(14)	39(4)
C(27)	9827(12)	6104(9)	1078(12)	26(3)
C(28)	10747(14)	6363(11)	340(14)	42(4)
N(1)	11743(13)	6818(9)	1191(12)	46(4)
C(29)	12912(18)	6366(14)	1579(18)	68(6)
C(30)	13874(12)	7055(7)	62(11)	71(6)
C(31)	14533	7042	-830	67(6)
C(32)	14866	6277	-1255	64(5)
C(33)	14540	5525	-788	77(6)
C(34)	13881	5538	104	66(6)
C(35)	13548	6303	529	50(4)
C(40)	7685(15)	3648(11)	2325(15)	44(4)
C(41)	6645(15)	4083(11)	1876(16)	45(4)
C(42)	5570(16)	4194(12)	2465(16)	54(5)
C(43)	5662(15)	5009(20)	3200(15)	67(4)
C(44)	6969(12)	5246(9)	3878(13)	34(4)
C(45)	7827(13)	4683(9)	4425(14)	34(4)
C(46)	7673(14)	3752(10)	4537(14)	37(4)
C(47)	7992(18)	3215(12)	3546(16)	58(5)

Tabelle 12. Fortsetzung

	x	y	z	U
B(1)	5105(10)	7068(8)	5157(10)	86(8)
F(1)	6307(13)	7043(10)	5149(13)	130(6)
F(2)	4987(14)	7386(11)	6208(13)	139(6)
F(3)	4491(16)	7555(13)	4251(15)	104(9)
F(4)	4634(19)	6289(11)	5019(19)	277(14)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tabelle 13. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 8c-1

	x	y	z	U
Pd(1)	9236(2)	10000	9125(1)	38(1)*
I(1)	8839(2)	9511(2)	7113(1)	60(1)*
I(2)	11909(1)	9597(2)	9320(1)	58(1)*
P(1)	6939(5)	10177(4)	9093(3)	37(2)*
P(2)	9463(6)	10614(4)	10804(4)	39(2)*
C(1)	7325(22)	11405(15)	12041(13)	49(5)
C(2)	7789(20)	11173(15)	10982(12)	43(5)
C(3)	6683(17)	10399(13)	10450(10)	30(4)
C(4)	5429(20)	10891(15)	10800(12)	46(5)
N(1)	5829(15)	11348(11)	11843(9)	32(4)
C(5)	4997(26)	11339(15)	12569(15)	46(5)
O(1)	3799(17)	11186(11)	12442(10)	59(4)
O(2)	5732(15)	11591(11)	13511(9)	56(4)
C(6)	5084(26)	11627(18)	14464(15)	60(6)
C(7)	3984(26)	12509(19)	14431(17)	85(8)
C(8)	6307(26)	11968(20)	15280(18)	83(8)
C(9)	4486(27)	10539(21)	14691(18)	105(9)
C(10)	5964(21)	8947(15)	8693(13)	51(5)
C(11)	10704(20)	11738(15)	11145(13)	52(6)
C(12)	4748(13)	11347(9)	8018(9)	51(5)
C(13)	4103	12308	7599	63(6)
C(14)	4848	13291	7554	69(7)
C(15)	6238	13313	7927	66(6)
C(16)	6884	12352	8345	43(5)
C(17)	6139	11369	8390	36(5)
C(18)	9370(14)	8446(11)	11584(8)	63(6)
C(19)	9563	7629	12354	70(7)
C(20)	10186	7902	13349	99(9)
C(21)	10616	8991	13573	98(9)
C(22)	10422	9807	12803	78(7)
C(23)	9799	9535	11808	47(4)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tabelle 14. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 25c-1

	x	y	z	U
Pd(1)	9135(1)	5000	5161(1)	25(1)*
I(1)	11126(1)	5907(1)	4712(1)	39(1)*
I(2)	8721(1)	6013(1)	6915(1)	37(1)*
P(1)	7472(2)	4113(1)	5418(2)	25(1)*
C(16)	9195(4)	3300(4)	7144(5)	37(2)
C(17)	9585	2693	8039	46(2)
C(18)	8694	2125	8408	55(2)
C(19)	7411	2164	7882	60(3)
C(20)	7021	2771	6987	47(2)
C(21)	7912	3339	6618	31(2)
C(10)	5977(7)	4612(5)	5698(6)	30(2)
C(11)	5407(9)	5325(7)	4809(8)	42(2)
C(12)	4721(9)	4956(8)	3703(8)	49(2)
N(2)	4177(11)	4620(9)	2851(10)	74(3)
P(2)	9452(2)	4110(1)	3668(2)	25(1)*
C(22)	8202(6)	5355(4)	2170(4)	39(2)
C(23)	7750	5738	1083	51(2)
C(24)	8084	5377	65	48(2)
C(25)	8871	4634	133	47(2)
C(26)	9323	4251	1220	42(2)
C(27)	8988	4611	2238	33(2)
C(13)	11044(7)	3617(5)	3724(6)	30(2)
C(14)	11503(8)	3245(6)	4938(7)	37(2)
C(15)	12820(8)	2944(6)	5137(7)	36(2)
N(3)	13863(8)	2726(7)	5316(7)	51(2)
C(1)	6327(7)	2609(5)	3931(6)	30(2)
C(2)	7115(6)	3479(5)	4044(6)	23(1)
C(3)	8383(7)	3165(5)	3728(6)	27(1)
C(4)	7994(7)	2565(5)	2665(6)	29(1)
N(1)	6805(6)	2183(4)	2951(5)	28(1)
C(5)	6337(7)	1377(5)	2540(6)	29(1)
O(2)	5417(5)	1029(5)	2881(5)	40(1)
O(1)	6982(5)	1064(4)	1742(5)	36(1)
C(6)	6738(8)	187(6)	1243(7)	41(2)
C(7)	7696(11)	127(9)	426(10)	59(3)
C(8)	5391(11)	117(10)	558(10)	62(3)
C(9)	7030(11)	-508(9)	2191(10)	60(3)
Cl(1)	7992(3)	7712(2)	9253(2)	59(1)*
Cl(2)	5366(3)	7636(3)	9683(4)	82(1)*
C(28)	6393(11)	7667(9)	8582(11)	63(3)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U Tensors.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

AAZ	Z-(N-Acatamido)-Zimtsäure
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionsäurenitril)
ber	berechnet
Boc	^t Butoxycarbonyl
BPPM	(2R,4S)-1- ^t Butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinomethylpyrrolidin
c	Konzentration (g/100 ml)
Chiraphos	2.3-Dimethyl-1.2-bis(diphenylphosphino)butan
COD	1.5-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DIOP	2.3-Isopropyliden-2.3-dihydroxy-1.4-bis(diphenylphosphino)butan
Dipamp	1.2-Bis(o-anisylphenylphosphino)ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
gef	gefunden
i. Vak.	im Vakuum
h	Stunde
HV	Hochvakuum
J	Kopplungskonstante (NMR)
m	Multiplett (NMR)
M	Übergangsmetall
MeOH	Methanol
Ph	Phenyl
P [^] P	Bisphosphan

Pyrphos	3,4-(<i>R,R</i>)-Bis(diphenylphosphino)pyrrolidin
q	Quartett (NMR)
R	organischer Rest
R*	optisch aktiver organischer Rest
(<i>R</i>)	Bezeichnung einer absoluten Konfiguration
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S	Solvensmolekül
(<i>S</i>)	Bezeichnung einer absoluten Konfiguration
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogenatom
*	Kennzeichen für Stereozentrum

- ¹ E. Fischer, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **23**, 2611 (1980).
- ² W. Marckwald, A. McKenzie, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **32**, 2130 (1899).
- ³ G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem. Z.* **46**, 7 (1912).
- ⁴ So setzt z.B. ein Mol des Rhodium-Pyrphos-Katalysators in 6 h bis zu 20000 Mol des Aminosäurevorläufers (Z)-2-Acetamidozimtsäure zum 99% reinen L-Phenylalaninderivat um.
- ⁵ a. K. E. König in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 71 - 101, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.
b. M. Nógrádi, *Stereoselective Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1986, S. 53 ff.
- ⁶ T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J.Org.Chem.*, **52**, 14, 3175 (1987).
- ⁷ R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J.Am.Chem.Soc.* **109**, 5856 (1987).
- ⁸ T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.* **27**, 566 (1988).
- ⁹ a. C. J. Shi, C.-S. Chen, *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 570 (1984).
b. D. Seebach, M. F. Züger, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2747 (1984).
- ¹⁰ J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 41 - 68, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.
- ¹¹ Neuerding werden Bisphosphane auch in der Antitumorforschung untersucht; vgl. z.B. P. J. Sadler in *5th. International Symposium on Platinum and other Metal Coordination Compounds Cancer Chemotherapy*, Padua, 1987, L 11.

- 12 a. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* 161 (1961).
b. L. Horner, H. Siegel, H. Bütke, *Angew.Chem.* 80, 1034 (1968).
- 13 J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Phillips, *J.Am.Chem.Soc.* 93, 1301 (1971).
- 14 Mit z.B. Isopropylmethylphenylphosphan liegen die maximal erreichten Enantiomerenüberschüsse bei 61%. Die einzig hohe Enantioselektivität mit einem Monophosphan bei der Hydrierung von N-Acylaminozimtsäuren (95% ee) wurde mit o-Anisylcyclohexylmethylphosphan erzielt:
W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 10 (1972).
- 15 Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Bisphosphanen und im Falle der freien Liganden mit dreifach von Kohlenstoff koordiniertem Phosphor der Oxidationsstufe III. Daher werden Monophosphane, gemischte N,P-Chelatliganden, Phosphinite und Phosphanoxide so weit wie möglich aus der Betrachtung ausgeschlossen. Bei näherem Interesse sei auf H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 1 -40, Academic Press Inc., London 1985 und dort zitierte Literatur verwiesen.
- 16 Dreifach koordinierte Phosphorzentren sind im Gegensatz zu den analogen Stickstoffverbindungen bei Raumtemperatur konfigurationstabil.
- 17 T. Yoshikuni, J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Chem.* 21, 2129 (1982).
- 18 Diese Aussage bezieht sich auf das Grundgerüst derartiger Verbindungen. So existieren von z.B. von DIPAMP eine ganze Reihe von Phosphorderivaten.

- Vgl. dazu auch H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 14, Academic Press Inc., London 1985.
- ¹⁹ S. Y. Zhang, S. Yemul, H. B. Kagan, R. Stern, D. Commereuc, Y. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* 3955 (1981).
- ²⁰ Formal muß natürlich auch zwischen 1,2- und 1,4-Bisphosphanliganden unterschieden werden. Wie aus Bild 1 ersichtlich, sind die Vertreter der 1,2-Bisphosphane bessere Liganden für die Hydrierung von N-acetylierten Dehydroaminosäuren. So wurde erstmals mit Chiraphos als chiralem Liganden eine optische Ausbeute von 100 % ee erreicht (vgl. M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946 (1977)). Dagegen konnte mit o-Dibenzyl-Diop und einem Platin-Zinn-System die bisher höchste Ausbeute von 73 % ee bei der Hydroformylierung von Styrol erreicht werden (vgl. C. U. Pittmann, Y. Kawabato, L. I. Flowers, *J.C.S. Chem. Comm.* 473 (1982)).
- ²¹ H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Bd. 5, S. 15, Academic Press, London 1985.
- ²² B. A. Murrer, J. M. Brown, P. A. Chaloner, P. N. Nicholson, D. Parker, *Synthesis* 350 (1979).
- ²³ O. Cervinka, K. Gajewski, *Czechosl. Pat.* 194.386 (1979).
- ²⁴ V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, *Synthesis* 85 (1981).
- ²⁵ Trivialname: BPPM.
- ²⁶ B. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **47**, 2954 (1981).
- ²⁷ K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8265 (1976).
- ²⁸ K. Achiwa, *Chem. Lett.* 561 (1978).
- ²⁹ I. Ojima, T. Kogure, *Chem. Lett.* 567 (1978).
- ³⁰ I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.* **45**, 4728 (1980).

- 31 Trivialname: BINAP.
- 32 A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito,
T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7931
(1980).
- 33 J. Brown, M. S. Berg, K. K. Waterman, D. Lingenfelter,
J. R. Murdock, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4717 (1984).
- 34 A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori,
Tetrahedron **40**, 1245 (1984).
- 35 D. L. Allen, V. C. Gibson, M. H. L. Green, J. F.
Skinner, J. Bashkin, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.* 895 (1983).
- 36 Trivialname: Pyrphos.
- 37 U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem.
Ber.* **119**, 3226 (1986).
- 38 Trivialname: Chiraphos.
- 39 M. D. Fruyzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6262
(1977).
- 40 J. Köttner, G. Greber, *Chem. Ber.* **113**, 2323 (1980).
- 41 Trivialname: DIPAMP.
- 42 B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L.
Bachmann, D. J. Weinknauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946
(1977).
- 43 B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Mol.
Cat.* **19**, 159 (1983).
- 44 W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J.
Weinknauff, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2567 (1975).
- 45 S. B. Wild, N. K. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6254
(1979).
- 46 R. B. King, J. Bakos, C. D. Hoff, L. Marko, *J. Org.
Chem.* **44**, 3095 (1979).
- 47 S. Y. Zhang, S. Yemul, H. B. Kagan, R. Stern, D.
Commereuc, Y. Chauvin, *Tetrah. Lett.* 3955 (1981).

- ⁴⁸ D. Seebach, E. Hungerbühler in *Modern Synthetic Methods*, Bd. 2, Salle-Sauerländer, Frankfurt/M. 1980.
- ⁴⁹ Z.B. dient natürlich vorkommende Weinsäure als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Liganden DIOP (B. A. Murrer, J. M. Brown, P. A. Chaloner, P. N. Nicholson, D. Parker, *Synthesis* 350 (1979) und Pyrphos (U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* 119, 3326 (1986).
- ⁵⁰ M. Mikolajczyk, *Pure Appl. Chem.* 52, 959 (1980).
- ⁵¹ Für Beispiele vgl.: H. B. Kagan in *Asymmetric Synthesis*, Bd. 5, S. 13 - 17, Academic Press, London 1985.
- ⁵² Darunter fällt nicht nur die Forderung an Substituenten mit unterschiedlichem sterischem Anspruch, sondern es soll auch möglich sein, weitere funktionelle Gruppen in die Reste einzubauen. Diese können u.a. als Ausgangspunkt für die Synthese von Makrocyclen dienen.
- ⁵³ Es soll hierfür ein Trennverfahren gefunden werden, welches die Separation der Diastereomeren möglichst aller Phosphorderivate des PyrphosTyps erlaubt.
- ⁵⁴ C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1746 (1987).
- ⁵⁵ Die Wahl des Restes am Pyrrolidin-N-Atom bleibt dabei frei.
- ⁵⁶ U. Nagel, *Angew.Chem.* 96, 425 (1984), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 435 (1984).
- ⁵⁷ U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* 119, 3326 (1986).
- ⁵⁸ a. T.-S. Chou, J.-J. Yuan, C.-H. Tsao, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985).
b. T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Org. Chem.* 50, 4329 (1985).

c. P. Brooks, M. J. Gallagher und A. Sarroff, *Aust. J. Chem.* **40**, 1341 (1987).

- ⁵⁹ Dieses Verfahren scheint auch auf DIOP ausdehnbar zu sein. Jedoch soll auf die wenigen, von uns gemachten Versuche nicht näher eingegangen werden.
- ⁶⁰ Nach neueren Arbeiten ist es auch möglich mit Natrium-Naphthalid nur eine Phenylgruppe eines Phosphoratoms abzuspalten. Dies würde hier zu Verbindungen mit drei Stereozentren führen; vgl. T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Organometal. Chem.*, **312** 53 (1986).
- ⁶¹ In letzter Zeit wurde die Verwendung von Ultraschall, speziell bei heterogenen Reaktionen, immer populärer. Oft führt eine Reaktion nur mit Ultraschall zu befriedigenden bis hohen Ausbeuten; vgl. D. Bremner, *Chem. Brit.* 633 (1986).
- ⁶² M. E. Fitzgerald, V. Griffing, J. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **25** 926 (1956).
- ⁶³ D. Bremner, *Chem. Brit.* 633 (1986).
- ⁶⁴ Da zwei neue Stereozentren gebildet werden entstehen maximal $2^2 = 4$ neue Isomere, von denen jedoch zwei, die beide nur ein C_1 -Symmetrielement besitzen, identisch sind (vgl. 2.3.).
- ⁶⁵ Als Beispiel wurden hier die (3*R*,4*R*)-Derivate verwendet. Für die jeweils enantiomeren (3*S*,4*S*)-Derivate gelten genau die gleichen Überlegungen. Die (3*R*,4*S*)-Form soll hier nicht näher betrachtet werden, da sie für enantioselektive Katalysen uninteressant ist. An dieser Stelle sei auf eine Besonderheit der CIP-Nomenklatur hingewiesen. Wenn Phosphanliganden an Metalle koordinieren, drehen sich die Bezeichnungen der absoluten Konfiguration an den Phosphoratomen um. Dies beruht

auf dem Übergang des freien Elektronenpaares (letztrangig) in eine P-Metall Bindung (erstrangig) und hat nichts mit einer echten Konfigurationsänderung zu tun.

- ⁶⁶ In der gewählten Bezifferung bezeichnen die kleinen Buchstaben die Rest am Pyrrolidin-N-Atom ($a = H$, $b = CH_2Ph$, $c = Boc$, $d = C(O)Ph$). Ein mit einem Bindestrich abgetrennter Stern hinter einem Substanznamen bezeichnet immer das Gemisch aller drei diastereomeren Phosphane, mit einem Verhältnis von ungefähr 1/1/2. Dasselbe Gemisch soll in den Rationalnamen mit $(P(R,S), 3R, 4R, P'(R,S))$ gekennzeichnet werden. Eine Ziffer kennzeichnet immer ein einzelnes Isomer. Im freien Liganden steht 1 für die Konfiguration

$(P(R), 3R, 4R, P'(R))$; 2 für die Konfiguration $(P(S), 3R, 4R, P'(S))$; 3 für die Konfiguration $(P(R), 3R, 4R, P'(S)) = (P(S), 3R, 4R, P'(R))$. Für die Komplexe gilt die entsprechende Nomenklatur; vgl. Anmerkung 66.

- ⁶⁷ P. Brooks, M. J. Gallagher und A. Sarroff, *Aust. J. Chem.* **40**, 1341 (1987).

- ⁶⁸ U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119**, 3326 (1986).

- ⁶⁹ P. Brooks, D. C. Craigh, M. G. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) C1.

- ⁷⁰ P. Brooks, M. J. Gallagher und A. Sarroff, *Aust. J. Chem.* **40**, 1341 (1987).

- ⁷¹ Der Syntheseweg der Verbindungen 5a-* wurde nicht so optimiert wie die der Methy-Phenyl-Phosphane 4a-*. Es sollte nur prinzipiell der Weg zu Verbindungen dieser Klasse geöffnet werden. Außerdem interessierte

mechanistisch die Frage, ob die Spaltung der Methyl-Phenyl-Phosphane **4a**-* hier statistisch erfolgt. Deshalb wurde bei der Isolation auch kein Wert auf hohe Reinheit der Verbindungen **5a**-* gelegt.

- ⁷² Die Abspaltung des Protons aus **5a**-* mit Lithium wurde ebenfalls getestet. Die Reaktionszeiten sind sehr lang. Es muß einen Tag lang beschallt und eine Nacht mit Lithium gerührt werden, um 70 - 80% umzusetzen. Mit Kalium findet eine Zersetzung der Pyrrolidin-Phosphane statt. Eine Alkylierung der Lithium-Phosphide mit Methyljodid wurde versucht. Aus dem Ansatz konnten jedoch keine Trialkylphosphane isoliert werden.
- ⁷³ a. T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Org. Chem.* **50**, 4329 (1985). b. H. Brunner, R. Sievi, *J. Organomet. Chem.* **328**, 71 (1987).
- ⁷⁴ Eine Zerstörung des Lithiumphenyl durch Zusatz von 'Butylchlorid ergibt niedrigere Ausbeuten, vgl. P. Brooks, M. J. Gallagher und A. Sarroff, *Aust. J. Chem.* **40**, 1341 (1987).
- ⁷⁵ a. P. Brooks, D. C. Craig, M. J. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, *J. Organomet. Chem.* **323**, (1987) C1.
b. I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Phosphorous and Sulfur*, Vol. **18**, 1983, 61.
c. A. Zschunke, M. Riemer, H. Schmidt, K. Issleib, *Phosphorous and Sulfur*, Vol. **17**, 1983, 237.
- ⁷⁶ vgl. in 2.3.2.2. die Diskussion der Anreicherung von **10c**-1.
- ⁷⁷ Die Angabe des Ergebnisses stereoselektiver Reaktionen als ee (= enantiomeric excess) oder de (= diastereomeric excess) ist nur sinnvoll, wenn aus einem Edukt nur zwei Produkte entstehen. Ansonsten

erfolgt die Angabe, wie auch hier im Text als Molenbruch der entsprechenden Komponente bzw. in Molprozent der Gesamtausbeute.

- ⁷⁸ P. Brooks, D. C. Craigh, M. G. Gallagher, A. D. Rae, A. Sarroff, *J. Organomet. Chem.* **323**, (1987) C1.
- ⁷⁹ U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119**, 3326 (1986)
- ⁸⁰ In Schema 7 ist die Trennung der Isomeren von **4c-1,2,3** über die Palladiumkomplexe **8c-1,2,3** schon angedeutet (vgl. 2.5.).
- ⁸¹ R. C. Hinton, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 2835 (1959).
- ⁸² M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **114**, 2568 (1981).
- ⁸³ a. T. A. DelDonno, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8051 (1977).
b. T. A. DelDonno, W. Rosen, *Inorg. Chem.* **17**, 3714 (1978).
- ⁸⁴ a. R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **22**, 3624 (1983).
b. D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **119**, 349 (1986).
- ⁸⁵ Im Falle des von Stelzer (vgl. D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **119**, 349 (1986).) verwendeten Bis[(P(R,S), P'(R,S))-1,2(Methylphosphino)-ethan-P,P']palladium-dichlorid verläuft die analoge Alkylierung glatt in vier Stunden, auch mit sperrigeren Alkylhalogeniden.
Der Unterschied zu den hier verwendeten Phosphanen liegt in der gesteigerten Basizität der stelzerschen

Dialkylphosphane und in dem kleineren, sterischen Anspruch dieser Verbindungen.

- ⁸⁶ Sechs davon ergeben sich durch Kombination der drei Phosphane **4a-1,2,3**, wobei die Reihenfolge nicht berücksichtigt wird. Die siebte folgt aus den verschiedenen Möglichkeiten, mit denen zwei C₁-symmetrische **4a-3**-Moleküle am Palladium angeordnet werden können.
- ⁸⁷ vgl. A. L. Crumbliss, R. J. Topping, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, ed. J. G. Verkade, L. D. Quin, Verlag Chemie, Weinheim 1987, S. 531 ff.
- ⁸⁸ Für einen planar quadratisch von vier Phosphoratomen koordinierten, kationischen Palladiumkomplex kann sich nur dann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein Singulett ergeben wenn alle Phosphoratome gleich sind (A₄-Spinsystem). Dies ist nur für [(**4c-1**)₂Pd]Cl₂ und [(**4c-2**)₂Pd]Cl₂ möglich.
- ⁸⁹ Unter "Nachbarschaft" einer Gruppe soll hier und im folgenden der Rest des nächsten, nicht durch ein Kohlenstoffgerüst verbundenen Phosphoratoms im planar quadratischen Komplex verstanden werden.
- ⁹⁰ Bei dieser Anordnung besitzen zwar die Phenylgruppen die dichteste Packung. Auf der Seite der Methylgruppen jedoch herrscht entsprechend weniger Platzanspruch; die Bisphosphane können sich am leichtesten aus der Koordinationsebene drehen und so den Phenylgruppen neuen Platz schaffen.
- ⁹¹ Da es sich um diastereomere Verbindungen handelt, ist die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung nicht notwendigerweise gleich.

- ⁹² Die C₂-symmetrischen Isomeren der P-Benzyl-Verbindung (3a-1,2) erhält man aus 3a-3 durch thermische Isomerisierung.
- ⁹³ Die Aufarbeitung der Verbindungen 4a-* wurde nicht auf diese Weise durchgeführt, da hier durch mehrmalige Chromatographie und große Ansätze sehr viel Kieselgel verbraucht worden wäre. Die Trennung der Verbindungen 14c-* wurde nur qualitativ durch Dünnschichtchromatographie untersucht. Soweit jedoch verläuft sie wie in 2.5. beschrieben.
- ⁹⁴ Dieses eine Isomer steht stellvertretend für die anderen.
- ⁹⁵ Durch die Oxidation dreht sich die CIP-Nomenklatur eines jeden Phosphorzentrums um (das freie Elektronen paar wird durch das Sauerstoffatom ersetzt; die Methylgruppe besitzt nun die niederste Präferenz). Aus (P(R), 3R, 4R, P'(S)) wird (P(S), 3R, 4R, P'(R)). Da die Verbindung C₁-Symmetrie besitzt, sind beide Formen äquivalent. Der Wechsel der stereochemischen Bezeichnung eines jeden Phosphoratoms hat nichts mit einer echten, durch eine Walden-Umkehr charakterisierten Konfigurationsänderung zu tun. Darum verläuft die Reaktion unter Retention der Konfiguration, obwohl sich das stereochemische Symbol ändert.
- ⁹⁶ K. Tani, T. Ise, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1641 (1984).
- ⁹⁷ M. Bartok in *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, Wiley & Sons, New York 1985, S. 259 ff.
- ⁹⁸ Das dargestellte, chirale Trialkylphosphanoxid 17c-3 kann als Ausgangsverbindung für die Synthese von (P(R), 3R, 4R, P'(S))-3,4-Bis(cyclohexylmethylphosphino)-pyrrolidin dienen. Nach einer literaturbekannten

Methode (vgl. a. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, O. J. Weinknauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** 5946 (1977) und b. T. Morimoto, H. Takahashi, K. Fujii, M. Chiba, K. Achiwa, *Chem. Lett.* 2061 (1986)) lassen sich die Oxide mit HSiCl_3 und Tri-n-butylamin, unter Inversion der Konfiguration wieder in die Phosphane überführen. Die Reaktion wurde in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Aufgrund der Stereospezifität der verwendeten Methoden erhält man eindeutig konfigurierte Trialkylphosphanliganden; eine weitere Trennung entfällt.

- ⁹⁹ A. L. Crumbliss, R. J. Topping, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, ed. J. G. Verkade, L. D. Quin, Verlag Chemie, Weinheim 1987, S. 538 f.
- ¹⁰⁰ Das Spektrum wurde mit einem Bruker AC 200-Spektrometer aufgenommen.
- ¹⁰¹ Die Datenmatrix wurde nach einen 45°-tilt symmetrisiert.
- ¹⁰² Ein Großteil der Literatur über 2D-NMR-Spektroskopie ist in folgenden Monographien zusammengefaßt:
- a. A. Bax, *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, D. Reidel Publishing Company, London 1985.
 - b. *Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, ed. by W. R. Croasmun & R. M. K. Carlson, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
 - c. *Phosphorus 31P NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, ed. by J. G. Verkade & L. D. Quin, Verlag Chemie, Weinheim 1987.
 - d. A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford 1987.

- ¹⁰³ vgl. auch H. Schmidbaur, S. Schnatterer, *Chem. Ber.* **119**, 2832 (1986).
- ¹⁰⁴ B. Halpern, in *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden-Verlag, London 1978, S. 457 ff.
- ¹⁰⁵ Am effektivsten digeriert man die feingepulverte Verbindung kurz mit Ultraschall. Man erreicht so eine besonders feine Dispersion der Teilchen.
- ¹⁰⁶ Die Konfigurationen sind:
 4c-1: P(R), 3(R), 4(R), P'(R)
 4c-2: P(S), 3(R), 4(R), P'(S)
 4c-3: P(R), 3(R), 4(R), P'(S), aus Nomenklaturgründen ist dann z.B. (4c-1)PdI₂ = 8c-1: P(S), 3(R), 4(R), P'(S)
- ¹⁰⁷ vgl. D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **119**, 349 (1986).
- ¹⁰⁸ Ein Ersatz des kationischen Rh-BF₄-Komplexes durch den neutralen, chloroverbrückten hat weder auf die Geschwindigkeit, noch auf die Selektivität einen Einfluß.
- ¹⁰⁹ J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan und J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8055 (1977).
- ¹¹⁰ Dabei wurden die Kopplungskonstanten, die indizierte mit nichtindizierten Kernen korrelieren würden, = 0 gesetzt.
- ¹¹¹ Vgl. M Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **114**, 2568 (1981).
- ¹¹² In den hier verwendeten Komplexen ist die Acidität der (Pd-P(R,Ph)-H)-Einheiten wesentlich höher, als bei ähnlichen, von Stelzer verwendeten Verbindungen (Pd-P(R,Me)-H). Bei denen der H/D-Austausch erst nach 24 Stunden vollständig ist (vgl. M Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **114**, 2568 (1981)).

Dies steht im Einklang mit der höheren Basizität der Dialkylphosphane im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Alkyl-Phenyl-Phosphane.

- ¹¹³ G. Elsner in Houben, Weyl, *Organische Phosphorverbindungen I*, Bd. E1, S. 113 ff., Stuttgart 1982.
- ¹¹⁴ Ebenso wurde die Atropasäure addiert. Dabei entsteht jeweils am C-Atom in α -Stellung zur Carboxygruppe ein neues stereogenes Zentrum. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt das typische Bild einer vollständigen Addition: Die P-H-Bande ist verschwunden. Dafür absorbiert die P-Alkyl-Schwingung bei 1385 cm^{-1} . Jedoch konnte von dieser Verbindung kein deutbares ^{31}P -NMR-Spektrum erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen zu viele isomere Verbindungen. Versuche mit komplizierteren, bisfunktionellen Michaelsystemen, mit dem Ziel des Ringschlusses, erbrachten nur Ausbeuten von maximal 5%.
- ¹¹⁵ Bei den Spektren in Bild 5 handelt es sich um vereinfachte Skizzen der Realspektren. Durch die Rotation des BOC-Restes verdoppelt sich die Anzahl der Isomere. In Wirklichkeit sind also doppelt soviele Peaks zu beobachten, wie in Bild 5 dargestellt wurden.
- ¹¹⁶ M. Nogrodi, *Stereoselektive Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim 1987, S. 257 ff.
- ¹¹⁷ T. Hayashi, M. Konishi, Y. Okamoto, K. Kabeta, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **51** 3772 (1986).
- ¹¹⁸ G. Consiglio, F. Morandi, O. Piccolo, *Tetrahedron* **39**, 2699 (1983).
- ¹¹⁹ H. Brunner, *J. Organometal. Chem.* **300**, 39 (1986).
- ¹²⁰ Vgl. auch H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* **94**, 369 (1982).

- ¹²¹ Parker und Isaacs, *Chem. Rev.* **59**, 737 (1959).
- ¹²² Durch die Sharpless-Oxidation sind chirale Epoxide neuerdings auch zu billigen Reagenzien geworden.
Vgl. a. B. E. Rossiter in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 194 ff, Academic Press Inc., London 1985.
b. dito, M. G. Finn und K. B. Sharpless, S. 247 ff.
- ¹²³ Die entstehenden Hydroxy-Gruppen lassen sich durch literaturbekannte Methoden derivatisieren (vgl. z.B. P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1530 (1987)). Vorversuche zur Umsetzung der Hydroxy-Verbindungen mit ClPPh₂ zum Diphenylphosphit waren erfolgversprechend. Die Komplexe fluktuieren nicht mehr auf der NMR-Zeitskala. Dieser Weg wurde jedoch nicht weiter verfolgt.
- ¹²⁴ a. U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119**, 3326 (1986).
b. U. Nagel, Habilitationsschrift, LMU-München, 1988.
- ¹²⁵ a. R. G. Ball und N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **16**, 1187 (1977).
b. A. S. C. Chan, J. J. Pluth und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5952 (1980).
c. D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin und P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.
- ¹²⁶ a. H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 620 (1979).
b. E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri und K. R. Shirley, *Inorg. Chem.* **20**, 3616 (1981).
- ¹²⁷ D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin und P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.

- ¹²⁸ a. Vgl. U. Nagel, *Habilitationsschrift*, LMU-München, 1988, Kap. 6, S. 8.
 b. U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ¹²⁹ a. Vgl. U. Nagel, *Habilitationsschrift*, LMU-München, 1988, Kap. 6, S. 8.
 b. U. Nagel, B. Rieger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ¹³⁰ Die Umgebung des Phosphoratoms ist nicht exakt tetraedrisch. In 8c-1 und 32b betragen die Projektionswinkel entlang der Bindung vom axialen Kohlenstoffatom zum Phosphoratom nicht 120° sondern 112(1)°, 116(1)° und 132(1)°. Der größte Winkel tritt zwischen dem Metallatom und der äquatorialen Gruppe auf. Aus diesem Grund liegt das symmetrische Minimum bei $(180^\circ - 132^\circ)/2 = 24^\circ$.
- ¹³¹ R. G. Ball und N. C. Payne, *Inorg. Chem.* 16, 1187 (1977).
- ¹³² DPCP = 1,2-Bis(diphenylphosphino)cyclopentan.
 D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin und P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 895.
- ¹³³ Allgemeine Zusammenfassungen über die asymmetrische katalytische Hydrierung und verwandte Reaktionen finden sich u.a. in:
 a. H. B. Kagan, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982.
 b. *Asymmetric Synthesis*, Bd V. Academic Press Inc. London 1985.
 c. M. Nógrádi, *Stereoselective Synthesis*, S. 49 - 52, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
 d. R. S. Dickson, *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1985.

- ¹³⁴ Vgl. z.B. C. R. Landis, J. Halpern, *J. Organometal. Chem.* **250** 485 (1983).
- ¹³⁵ J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 42, Academic Press Inc., London 1985.
- ¹³⁶ a. J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 41 - 69, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.
- b. C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 1746 (1987).
- c. D. J. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **99** 8055 (1977).
- d. A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, **37** L477 (1979).
- e. A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102** 838 (1980).
- f. A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102** 5952 (1980).
- g. P. S. Chua, N. K. Roberts, B. Bosnich, S. J. Okrasinski, J. Halpern, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1278 (1981).
- ¹³⁷ a. J. M. Brown und P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3040 (1980).
- b. J. M. Brown und P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
- ¹³⁸ C. R. Landis und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746 (1987).
- ¹³⁹ a. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann und D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946 (1977).
- b. I. Ojima, T. Kogure und N. Yoda, *J. Org. Chem.* **45**, 4728 (1980).
- ¹⁴⁰ G. Gilat, *Chem. Phys. Lett.* **125** 129 (1986).

- 141 D. Sinou und Y. Amrani, *J. Mol. Catal.* **36**, 319 (1986).
- 142 Zur Klärung solcher kinetischer Vorgänge treten immer mehr neue Untersuchungsmethoden in den Vordergrund. Speziell seien hier die 2D-NMR-Spektroskopie (vgl. D. R. Kearns, in *Two Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH, Weinheim 1987, S. 301 - 347.) und Computersimulationen (vgl. J. A. McCammon, S.C. Harvey, *Dynamics of Proteins and nucleic acids*, Cambridge University Press 1987 und *The Fluctuating Enzyme*, ed. G. R. Welch, John Wiley & Sons, New York 1986.) genannt.
- 143 Gegen Basen, zum Beispiel NET_3 oder CH_3O^- ist dieser Komplex empfindlich und bildet Cluster, die durch Säure nicht mehr aufgespalten werden (vgl. J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan und J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8055 (1977)).
- 144 F. A. Cotton und G. Wilkinson in *Anorganische Chemie*, S. 1291, Verlag Chemie, Weinheim 1982 und dort zitierte Literatur.
- 145 J. Halpern, *Pure & Appl. Chem.* **55** 99 (1983).
- 146 C. R. Landis und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746 (1987).
- 147 J. M. Brown und P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
- 148 A. S. C. Chan, J. J. Pluth und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5952 (1980).
- 149 a M. D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6262 (1977).
b B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann und D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946 (1977).
- 150 J. M. Brown und D. Parker, *Organometallics* **1**, 950 (1982).

- ¹⁵¹ a. J. M. Brown und P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344.
 b. C. R. Landis und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746 (1987).
- ¹⁵² Alle Gleichungen sind C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 1746 (1987) entnommen. Sie werden später aufgegriffen und sind zur Diskussion der Hydrierergebnisse der Komplexe **19c-1,2,3** erforderlich. Zur Nomenklatur: k bezeichnet Geschwindigkeitskonstanten (ein negatives Vorzeichen des Index kennzeichnet die Rückreaktion). MAC steht für α -Acetamidozimtsäuremethyl ester.
- ¹⁵³ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- ¹⁵⁴ Bei der Anlagerung des Wasserstoffes an B bzw. B' orientiert sich dieser entlang der P-Olefin Verbindungslinie, wie es theoretische Berechnungen nahelegen (vgl. J. Arriau, J. Fernandez und E. Melendez, *J. Chem. Research (M)* **1984**, 952) und nicht entlang des P-Amidsauerstoff-Vektors wie es früher angenommen wurde (vgl. C. R. Landis und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1746 (1987)). Der Angriff entlang der P-Olefin Verbindungslinie konnte inzwischen an Iridiumkomplexen nachgewiesen werden (vgl. J. M. Brown, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1279 (1987)).
- ¹⁵⁵ Getestet wurde ebenfalls die Hydrierung von α - und β -Methylzimtsäure. Mit **32b** als Katalysator konnten die Verbindungen nicht umgesetzt werden. **19c-3** hydrierte beide Verbindungen bei 60 bar H₂-Druck und Raumtemperatur. Die optische Ausbeute wurde nicht bestimmt.
- ¹⁵⁶ U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119**, 3326 (1986).

- 157 a. M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6262 (1977).
- b. J. Köttner, G. Greber, *Chem. Ber.* **113** 2323 (1980)
(die hier getroffenen Aussagen beziehen sich auf R,R'-Chiraphos).
- 158 a. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Mol. Catal.* **19** 159 (1983).
- b. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946 (1977).
- c. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2567 (1975).
- 159 $TO = \text{Substrat [mol]} / (\text{Katalysator [mol]} \times \text{Zeit [s]})$.
- 160 Wenn der gesamte Katalystor in aktiver Form vorlag, war die Druckabnahme pro Zeiteinheit exakt konstant. Der Endpunkt war in jeden Fall sehr scharf. Die TO-Zahlen wurden über die Geraden extrapoliert.
- 161 $ee [\%] \text{ ("enantiomeric excess")} = [(R-S)/(R+S)] \cdot 100$.
- 162 Vgl. U. Nagel, Habilitationsschrift, LMU-München, 1988, Kap. 7.13.
- 163 C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 1746 (1987).
- 164 S. Vastag, B. Heil und L. Markó, *J. Mol. Catal.* **5**, 189 (1979).
- 165 Wilkinson-Katalysator: $Cl(PPh_3)_3Rh$. Vgl. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- 166 R. R. Schrock und J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 567.
- 167 a. H. Fujitsu, E. Matsumura, K. Takeshita, I. Mochida, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2650 (1981).
- b. K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J.*

- Organometal. Chem.* **279**, 87 (1985).
- c. K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 71 - 101, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁶⁸ a. R. A. Grey, G. P. Pez und A. Wallo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7528 (1981).
- b. R. A. Grey, G. P. Pez und A. Wallo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7536 (1981).
- c. K. Ohkubo, M. Setoguchi und K. Yoshinaga, *Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 235 (1979).
- d. D. E. Linn, Jr., J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **109** 2969 (1987).
- ¹⁶⁹ K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Organometal. Chem.* **279**, 87 (1985).
- ¹⁷⁰ R. A. Grey, G. P. Pez und A. Wallo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7536 (1981).
- ¹⁷¹ a. K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis*, Bd. V, S. 71 - 101, Academic Press Inc., London 1985, und dort zitierte Literatur.
- b. M. Nogradi in *Stereoselektive Synthesis*, VCH Weinheim 1987, S. 87 ff.
- c. R. S. Dickson in *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*, D. Reidel Dordrecht 1985, S. 107 f.
- ¹⁷² DIOP: Formel siehe Bild 1. S. Tóros, L. Kollár, B. Heil und L. Markó, *J. Organometal. Chem.* **232**, C17 (1982).
- ¹⁷³ BPPM: Formel siehe Bild 1.
- ¹⁷⁴ a. I. Ojima, T. Kogure, T. Terasaki und K. Achiwa, *J. Org. Chem.* **43**, 3444 (1978).
- b. T. Morimoto, H. Takahashi, K. Fujii, M. Chiba, K. Achiwa, *Chem. Lett.* 2061 (1986).
- ¹⁷⁵ Skewphos: 2,4-Bis(diphenylphosphino)pentan.

- 176 J. Bakos, I. Tóth, B. Heil und L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **279**, 23 (1985).
- 177 K. Yamamoto und S.-U.-Rehman, *Chem. Lett.* **1984**, 1603, und dort zitierte Literatur.
- 178 M. Chiba, H. Takashaki, H. Takashaki, T. Morimoto, K. Achiwa, *Tetrah. Lett.* **28** 3675 (1987).
- 179 BCPM = (2*S*,4*S*)-N-(*t*-Butoxycarbonyl)-4-(dicyclohexyl)-2-[(diphenylphosphino)methyl]-pyrrolidin. Vgl. H. Takahashi, M. Hattori, M. Chiba, T. Morimoto und K. Achiwa, *Tetrah. Lett.* **27**, 4477 (1986); T. Morimoto, H. Takahashi, K. Fujii, M. Chiba, K. Achiwa, *Chem. Lett.*, 2061 (1986); H. Takahashi, T. Morimoto, K. Achiwa, *Chem. Lett.*, 855 (1987).
- 180 Die Ketonhydrierung wurde auch mit 19c-3 untersucht. Brenztraubensäureester wird mit diesem Katalysator auch ohne Basenzusatz hydriert. Die optische Ausbeute wurde nicht bestimmt.
- 181 Vgl. a. U. Nagel, Habilitationsschrift, LMU München, **1988**, Kap. 7.
b. E. Kinzel, Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der LMU-München, **1985**, S. 44 f.
- 182 hd = 1,5-Hexadien.
- 183 P. Kvintovics, B. R. James und B. Heil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1810.
- 184 R. Spogliarich, J. Kaspar, M. Graziani und F. Morandini, *J. Organometal. Chem.* **306**, 407 (1986).
- 185 Skewphos: Formel siehe Zeichnung 3.2.
- 186 J. Bakos, I. Tóth, B. Heil und L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **279**, 23 (1985).
- 187 Die verwendete Menge Sauerstoff von einer atm Luft in 50 atm Wasserstoff liegt weit unter der Explosions-

grenze, ist aber ein Vielfaches größer als die eingesetzte Rhodiummenge.

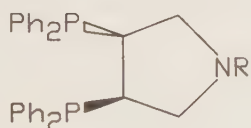
- 188 P. Kvintovics, B. R. James und B. Heil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1810, und dort zitierte Literatur.
- 189 F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** 8 (1988).
- 190 a. R. M. Kellog, *Angew. Chem.* **96** 769 (1984).
b. I. Tabushi, *Tetrahedron*, **40** 269 (1984)
c. A. Ohno, S. Ushida, *Mechanistic Models of Asymmetric Reductions*, in *Lecture Notes in Bio-Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. 53 ff.
- 191 a. R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **22**, 3624 (1983).
b. D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **119**, 349 (1986) und dort zitierte Literatur.
- 192 Die Bildung eines 'Macrocyclus' ist am Auftreten eines AB-Spinsystems im $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erkennen. Ein Ringschluß kann aus sterischen Gründen nur auf einer Ebene eines planaren Palladiumkomplexes stattfinden. Damit wird der Komplex C_1 -symmetrisch. Die P-Atome sind anisochron.
- 193 Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd III, F. Enke Verlag Stuttgart **1981**, S. 1904.
- 194 J. Chatt, L. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 4735 (1957).
- 195 R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 3089 (1971).
- 196 U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.* **119**, 3326 (1986).
- 197 $(\text{P}(\text{R}, \text{S}), 3\text{R}, 4\text{R}, \text{P}'(\text{R}, \text{S}))$ soll ein Diastereomerengemisch bezeichnen, in dem die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen festliegt, aber alle drei möglichen Stereoisomeren an den Phosphoratomen enthalten sind.

Das Mischungsverhältnis liegt, wenn nicht anders erwähnt, nahe beim statistischen Verhältnis von 1/1/2.

- ¹⁹⁸ Dieser Zusatz bindet das Lithium in der wässrigen Phase, ohne ihn wird ein Teil des noch anwesenden Lithiums von **4a**-* ins Toluol mitgenommen.
- ¹⁹⁹ Hierbei ist auf eine exakte Einwaage zu achten, da jeder Rhodium(I)-Überschuß zu Rhodium(0) reduziert wird. Ein äquivalenter Teil des Rhodium(I)-Phosphan-komplexes wird zu Rhodium(III) oxidiert. Die Rhodium(III)-Verbindungen sind katalytisch inaktiv. In Lösung zersetzen sie sich über Nacht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die oxidierte Verbindung am Auftreten eines zweiten Linienatzes mit einer Koppelkonstante von $J_{\text{Rh,P}} \approx 130 \text{ Hz}$ zu erkennen.
- ²⁰⁰ H. P. Dang, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organometal. Chem.* **91**, 105 (1975).
- ²⁰¹ R. Glaser, B. Vainas, *J. Organometal. Chem.* **121**, 249 (1976).
- ²⁰² Bei den Ansätzen mit Zusatz einer Atmosphäre Luft wird an Luft in den Autoklaven gefüllt, nicht evakuiert sondern sofort der Wasserstoff aufgepreßt.
- ²⁰³ H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.* **117**, 1330 (1984).

Zusammenfassung der Doktorarbeit

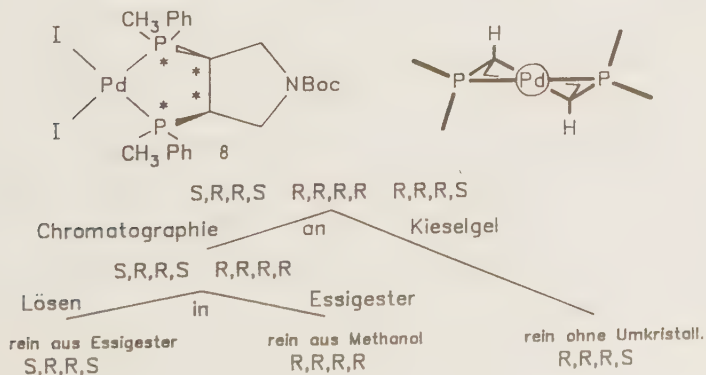
Aus den chiralen 1,2-Bisphosphanliganden **1a,b** lässt sich durch Umsetzung mit Lithium je eine Phenylgruppe pro P-Atom abspalten. Dabei racemisieren die Stereozentren des Kohlenstoffskeletts nicht.



1a: R = H

1b: R = Benzyl

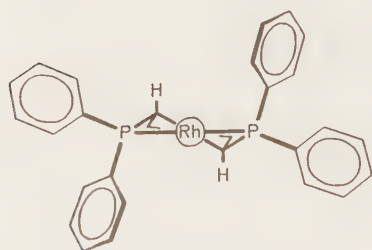
An Stelle der Phenylgruppen können nun verschiedene Alkylgruppen eingeführt werden. Dabei entstehen neue Liganden mit vier benachbarten Stereozentren. Mit Benzylchlorid verläuft die Alkylierung enantiospezifisch. Es entsteht ein Isomer in 85 %iger Ausbeute. Die Alkylierung mit Methyljodid führt zu drei diastereomeren Bisphosphanliganden. Diese können in Form ihrer Palladiumkomplexe **8** getrennt werden.



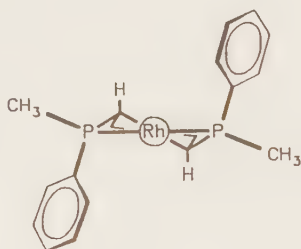
Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der Phosphorzentren zu den einzelnen Isomeren gelang durch Kristallstrukturanalyse.

Durch Behandlung dieser Komplexe mit einer wässrigen Cyanidlösung sind die Liganden vom Metall abspaltbar. Sie lassen sich dann auf Rhodium(I) als katalytisch aktives Zentrum übertragen.

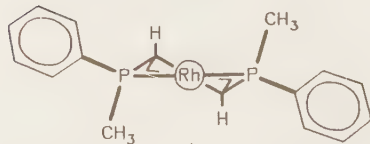
In ihren Metallkomplexen besitzen die Phosphorsubstituenten eine ausgeprägte axiale bzw. äquatoriale Ausrichtung. Sie ist typisch für derartige Bisphosphankomplexe. Im folgenden Bild sind die diastereomeren Rhodiumkomplexe skizziert. Der Blick fällt von vorn in die P-Rh-P-Koordinationsebene. Zum Vergleich ist auch der Rhodiumkomplex (32b) der Ausgangsverbindung (1b) abgebildet.



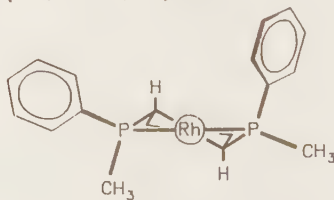
(3*R*,4*R*)-Isomer (32b)



(*PS*,3*R*,4*R*,*P'S*)-Isomer (19c-1)



(*PR*,3*R*,4*R*,*P'R*)-Isomer (19c-2)



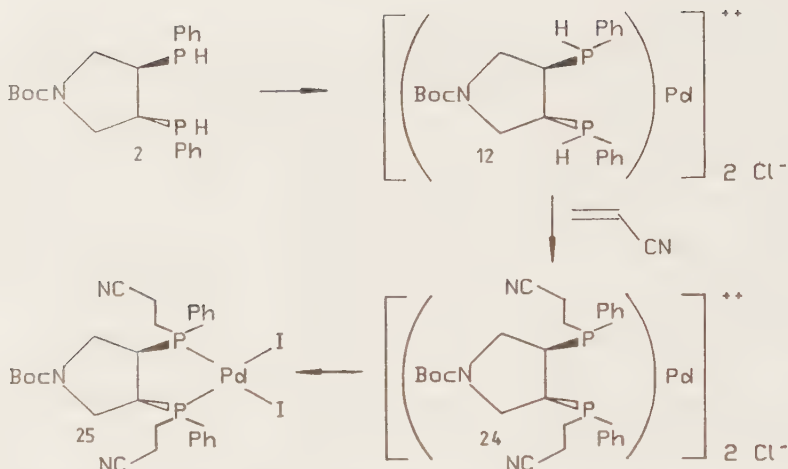
(*PR*,3*R*,4*R*,*P'S*)-Isomer (19c-3)

Die katalytischen Eigenschaften der diastereomeren Rhodiumkatalysatoren (19c-1,2,3) wurden an Hand der Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure (bzw. des Methylesters) zum entsprechenden Phenylalaninderivat untersucht. Dabei ermöglicht der Vergleich der kinetischen Daten Rückschlüsse auf den "Ursprung der Enantioselektion". Danach sind die axialen Phosphorsubstituenten der Rhodiumbisphosphankomplexe überwiegend verantwortlich für die Diastereoselektion der Wasserstoffaddition. Stellt die Wasserstoffaddition den ersten irreversiblen Schritt im Katalysezyklus dar, steuern die axialen Gruppen, bevorzugt die axialen Phenylgruppen, die Bildung eines Enantiomers im Überschuß. Die äquatorialen Gruppen spielen bei der Lenkung der Wasserstoffaddition nur eine untergeordnete Rolle.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde bei der enantioselectiven Synthese von Aminosäurederivaten mit einem Isomer ein Enantiomerenüberschuß von 91% erzielt. Als Substrat diente hierbei der α -Acetamidozimtsäuremethylester.

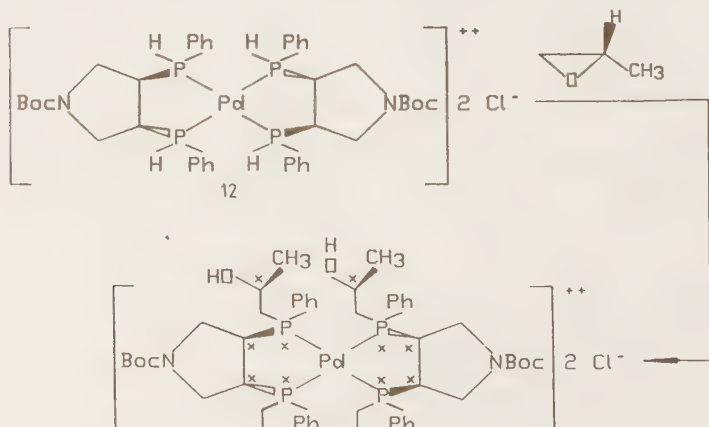
Protoniert man die aus der Spaltung resultierenden Lithiumphosphide mit Wasser, sind die drei diastereomeren Phosphane 2 zugänglich. Diese sind am Phosphor nicht konfigurationsstabil. Ihre kationischen Palladiumkomplexe 12 können mit Michaelssystemen umgesetzt werden.

Mit Acrylnitril entstehen die isomeren Komplexe 24. Die drei diastereomeren Liganden können, wieder in Form ihrer Diiodopalladiumkomplexe 25 getrennt werden. Auch hier gelang die Charakterisierung durch Kristallstrukturanalyse.



Es stehen somit eine ganze Reihe von Bisphosphanliganden mit vier benachbarten Stereozentren und funktionellen Gruppen in den Phosphorsubstituenten zur Verfügung. Dabei sind immer alle drei möglichen Kombinationen der axial- bzw. äquatorial ausgerichteten Phosphor-Phenylgruppen zugänglich. Derartige Liganden waren bisher nicht bekannt.

Die Einführung weiterer stereogener Zentren in die Phosphorsubstituenten gelingt durch Reaktion des Komplexes 12 mit chiralen Epoxiden. Mit (*S*)-Propenoxid entsteht die Verbindung 29.



Ich danke Herrn Dipl. Chem. S. Böck für die Aufnahme der $2D-^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren und Herrn Prof. Dr. H. Nöth für die zur Verfügung gestellte Meßzeit. Mein Dank gebührt allen Damen und Herren, die durch zahlreiche IR- und NMR-Spektren, sowie durch die Anfertigung vieler C,H,N-Elementaranalysen zum reibungslosen Ablauf meiner Dissertation beigetragen haben.

Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann schulde ich Dank für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen; zusätzlich war mir Herr M. Steimann experimentell eine wertvolle Hilfe.

Weiterhin bin ich Fr. Hroß und allen Arbeitskreismitgliedern für die freundschaftliche Zusammenarbeit dankbar; besonders Herrn Dipl. Chem. P. Fritz verdanke ich viele wertvolle Diskussionen.

Frau Haleh Bastani - Oskui und Herrn B. Schubert danke ich für die Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika.

Herrn Peter Dempf danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes.

Lebenslauf

Persönliche Daten: Bernhard Rieger, geboren am 21.01.1959
in Augsburg, katholisch, ledig

Schulbesuch:

1965 - 1968	Volksschule in Dinkelscherben
1968 - 1970	Hauptschule in Augsburg
1970 - 1979	Besuch des Jakob-Fugger-Gymnasiums in Augsburg (wirtschaftswissenschaftliches Gymnasium)

Bundeswehr:

1979 - 1980	Ableistung des Grundwehrdienstes
-------------	----------------------------------

Studium:

WS 1980/81	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilian-Universität in München.
Mai 1983	Diplom-Vorprüfung
April 1985	Diplom-Hauptprüfung
Mai 85 - Jan. 86	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
Feb. 86 - Feb. 88	Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
Seit Juli 1986	Promotionsstipendium des Verbandes der Chemischen Industrie

